

平成 20 年度 博 士 論 文

ポリマーブレンド法を用いたナノカーボン材料調製に関する研究

指導教官 尾崎 純一 教授

群馬大学大学院工学研究科

ナノ材料システム工学専攻

ナノ材料システム講座

ナノ材料機能研究室

氏 名 山洞 輝和

目次

序論

第 1 章

1.1 炭素の結合様式	6
1.2 炭素材料	6
1.3 ナノカーボン材料	6
1.4 気相法による成長法	7
1.5 ポリマープレンド法とは	7
1.6 目的	9
【参考文献】	9
図	10

第 2 章 コアシェル粒子の熱的安定性

2.1 はじめに	14
2.2 実験	14
2.2.1 PMMA 粒子の合成	14
2.2.2 コアシェルポリマー粒子の調製	15
2.2.3 コアシェルポリマー粒子の熱処理	15
2.3 キャラクタリゼーション	15
2.3.1 透過型顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) 観察	16
2.4 結果と考察	16
2.4.1 乾燥空気雰囲気下における 3PMAA3CS の熱的挙動	16
2.4.2 窒素雰囲気下における 3PMAA3CS の熱的挙動	17
2.4.3 乾燥空気雰囲気下における 7.5PMAA3CS の熱的挙動	18
2.5 結論	19
【参考文献】	19
図	20

第 3 章 ポリマープレンド紡糸法への高速遠心紡糸法の適用

3.1 はじめに	33
3.2 紡糸装置の改良	33

3.3 高速遠心紡糸装置の予備的検討	35
3.3.1 ナイロン粒子	35
3.3.2 PAN-co-PMAA 粒子の調製	35
3.3.3 xPMAA1CS の遠心紡糸 ($x=5, 7.5, 10$)	36
3.3.4 調製試料のキャラクタリゼーション	36
3.4 結果と考察	36
3.4.1 ナイロン紡糸繊維	36
3.4.2 xPMAA1CS ($x=5, 7.5, 10$) 粒子と紡糸繊維	37
3.5 結論	38
【参考文献】	38
図	39
第 4 章	コアシェル粒子の不融化 , および , 炭素化法の検討
4.1 はじめに	57
4.2 実験	57
4.2.1 PAN-co-4 mol%PMAA 粒子の合成	57
4.2.2 4PMAA1CS 粒子の PMMA による被覆	57
4.2.3 コアシェルポリマー粒子の調製	58
4.2.4 不融化 (空気・オゾン)	58
4.2.5 炭素化	58
4.3 キャラクタリゼーション	58
4.3.1 FE-SEM 観察	58
4.3.2 熱重量減少(Thermo Gravimetry : TG)測定	58
4.3.3 フーリエ変換赤外分光	
(Fourier Transform InfraRed spectroscopy FT-IR)測定	59
4.3.4 TEM 観察	59
4.4 結果と考察	59
4.4.1 原料粒子の形状	59
4.4.2 不融化前後の TG 曲線の検討	59
4.4.3 不融化前後の FT-IR スペクトルの検討	59
4.4.4 炭素化試料の形状	60
4.5 結論	60

【参考文献】	61
--------	----

図	62
---	----

第5章 遠心紡糸したコアシェル粒子の炭素化

5.1 はじめに	67
----------	----

5.2 実験	67
--------	----

5.2.1 遠心紡糸法による繊維の調製	67
---------------------	----

5.2.2 不融化	67
-----------	----

5.2.3 炭素化	67
-----------	----

5.3 キャラクタリゼーション	67
-----------------	----

5.3.1 FE-SEM 観察	67
-----------------	----

5.3.2 TEM 観察	68
--------------	----

5.4 結果と考察	68
-----------	----

5.4.1 4PMAA3CS 遠心紡糸繊維	68
-----------------------	----

5.4.2 7.5PMAA3CS 遠心紡糸繊維（紡糸温度 260 ）	68
------------------------------------	----

5.4.3 7.5PMAA3CS 遠心紡糸繊維（紡糸温度 200 ）	69
------------------------------------	----

5.5 結論	70
--------	----

【参考文献】	70
--------	----

図	71
---	----

第6章 コアシェルポリマーの応用

~二層構造カーボン中空粒子の調製~	77
-------------------	----

6.1 はじめに	77
----------	----

6.2 実験	77
--------	----

6.2.1 五層コアシェルポリマー粒子の調製	77
------------------------	----

6.2.2 不融化	78
-----------	----

6.2.3 炭素化	78
-----------	----

6.3 キャラクタリゼーション	79
-----------------	----

6.3.1 FT-IR 測定	79
----------------	----

6.3.2 電子顕微鏡観察	79
---------------	----

6.4 結果	79
--------	----

6.4.1. FT-IR 測定	79
6.4.2. 電子顕微鏡観察	79
6.5 考察	81
6.6 結論	83
【参考文献】	83
図	84
第 7 章	
総括	104
謝辞	106

第1章 序論

1.1 炭素の結合様式

炭素は14族に属する原子番号6の元素である。基底状態における炭素の6つの電子配置は1s軌道に2個, 2s軌道に2個, 2p軌道に2個である。しかし, 炭素原子は2s, 2p軌道に存在する電子を用いて3種の混成軌道を形成する (Fig. 1-1)。すなわち, s軌道1個とp軌道3個による sp^3 混成軌道, s軌道1個とp軌道2個の混成による sp^2 混成軌道, あるいは, s軌道1個とp軌道1個の混成による sp 混成軌道である¹⁾。

1.2 炭素材料

上述の3種類の混成軌道に対して3種の実素体が可能となる。すなわち, sp^3 混成軌道からなるダイヤモンド, sp^2 混成軌道からなるグラファイト, そして, sp 混成軌道からなるカルビンである。構造の違いを反映して, 3つの物質の性質は非常に異なる。

通常の炭素材料は, グラファイトのような炭素原子の六角網面の積層体(炭素結晶子)を基本構造としている。結晶子の大きさは出発原料や処理温度によって大きく変化し, それに伴って性質も変化する。炭素材料の性質が“生まれ”と“育ち”によって変わると言われるのはこのためである²⁾。

上述した炭素結晶子の構造は異方的である。したがって, 方向によって性質が異なる。例えば, 積層構造のもっともよく発達した天然黒鉛の場合, 網面に平行方向の電気伝導率は垂直方向の1000倍以上である³⁾。このことは, 炭素材料中で結晶子の配向状態を変えることによって, 材料の性質を制御しうることを示唆する。すなわち, 材料設計が可能になる。この典型的な例は, 炭素繊維である。Fig. 1-2のように, 炭素結晶子平面が繊維軸に平行に配向すれば高性能炭素繊維になるし, 逆に配向を抑制して等方的構造にすれば, 低い機械特性の汎用炭素繊維になる。炭素平面が繊維軸に平行に, かつ同軸円管状に配向した特徴的な構造を有する炭素繊維もある。気相成長繊維 (VGCF) で, 通常の炭素繊維とは異なる性質を示す⁴⁾。

1.3 ナノカーボン材料

ナノカーボンとは文字通りナノサイズ(ナノは 10^{-9})の大きさのカーボンであり, ナノカーボン材料はその特異な構造から, 超比表面積効果, ナノサイズ効果, 超分子配向効果といわれる効果がある⁵⁾。超比表面積効果は, 同じ堆積を持つ物でも微細化する事で比表面積が向上し, 結果として, 吸着性能や, 分子認識能が向上する。

また、ナノサイズ効果とは、気体等の流体がナノファイバーに接して流れるとき、接点の流速がゼロとならないスリップフローを起こす。このことにより、フィルターとしてナノファイバーを用いた場合、圧力損失が低減される。超分子配向効果は、分子や、原子がまっすぐにならぶことで機械的特性や、電気的特性、熱伝導性が向上する。

ナノカーボン材料の代表例としてはフラーレン、カーボンナノチューブ (CNT)、カーボンナノホーンが挙げられる。カーボンナノ材料の利用例を Fig. 1-3 に示す。この物質の用途は主に図に示す 3 つの分野、すなわち、蓄電分野、機械分野、エレクトロニクス分野である。蓄電分野の例としては、キャパシター、燃料電池、二次電池、機械分野には、先端複合材料、マイクロマシン、エレクトロニクス分野の例としては、センサー表示デバイスが挙げられる。

1.4 気相法による成長法

CNT の調製法として気相法が挙げられる。代表的な物として Fig. 1-4~6 のような、アーク法^{6)~9)}、レーザー蒸発法^{10), 11)}、CCVD 法が挙げられる。

しかし、気相法には以下のような重大な問題点が存在する。

反応が瞬時に完結するために CNT の形状制御が難しい。その結果、構造制御が困難となる。

使用する触媒金属が CNT 中に混在する。不純物炭素や金属粒子は、使用目的によっては除去する必要があり、この工程が CNT のコスト高の原因になっている。

したがって、CNT が今後大きく発展するためには、高純度でかつ量産が可能な製法の開発が不可欠である。本研究の主題であるポリマーブレンド法は、こうした要求を満たす可能性が期待される調製法である。

1.5 ポリマーブレンド法とは

ポリマーブレンド法とは Fig. 1-7 に示すように、熱分解消失性ポリマーと炭素前駆体ポリマーを用いてナノレベルでポリマーブレンドの構造をデザインし、デザインされた構造の履歴を熱処理（炭素化）後にまで残す方法である。

これまでに、カーボンナノファイバー¹²⁾ やカーボンナノスフィア¹³⁾、カーボンナノバルーン¹³⁾ などが、この方法を用いて調製されてきた。例えば、カーボンナノファイバーはつぎのようなプロセスで調製された。

まず熱分解消失性ポリマー中に、微小な炭素前駆体ポリマー粒子が分散したポリマーブレンドを調製し、これを溶融紡糸して、ポリマーブレンド構造を一次的に

延伸する。この繊維をそのまま炭素化すると、熱により溶融して、デザインした構造が崩壊し、目的の形状の炭素が得られない。そこで、不融化处理を行う。

不融化处理とは酸化雰囲気下、数百℃で数時間加熱することによりポリマーの重縮合を進め、炭素化時にデザインした炭素前駆体ポリマーの構造が崩壊しないようにするための処理である。ポリマーブレンド法では、炭素前駆体ポリマーが熱分解消失性ポリマー中に埋没しているために不融化が進行しにくい。炭素前駆体ポリマーをコポリマーにして不融化处理を容易にしたり⁵⁾、不融化処理の時間を長くするなどの手法が一般的にはとられているが、ポリマーブレンド法の大きな問題点の一つであることには変わりない。

不融化处理したポリマーブレンドを、最後に不活性雰囲気下で炭素化する。ここで熱分解消失性ポリマーが消失し、炭素前駆体ポリマーが炭素へと変化する。すなわちカーボンナノファイバーが調製される。

当研究室では Fig. 1-8 に示すポリマーブレンド法を用いたカーボンナノチューブの調製が検討されてきている¹⁴⁾。ここではコアが熱消失性ポリマー、シェルが炭素前駆体ポリマーであるコアシェル粒子を原料とする。実際にはさらに最外層に熱消失性ポリマーを被覆した三層コアシェル粒子を用いる。第三層を導入するのは、紡糸もしくは不融化、そして炭素化に代表される熱処理時に、炭素前駆体ポリマー同士の融着を防止するためである。この三層コアシェル粒子を紡糸することで、粒子が延伸され径の小さくなった粒子を多数含む直径数ミクロンの繊維が得られる。その後、不融化、炭素化することで熱消失性ポリマーがガス化分解し、炭素前駆体ポリマーが炭素として残るため、結果として得られる紡糸繊維よりも径の小さいナノチューブを得ることができる。ポリマーブレンド法の利点として、原料の段階で径の大きさを決められるため、構造制御が容易であり、金属などが内包したチューブが調製可能であること、スキーム通り進行すれば、金属やアモルファスカーボンが 100%発生しないことが挙げられる。

Hulicova らはポリマーブレンド法を用いた CNT の調製を報告している¹⁴⁾。しかし、その収率は低く、その原因として、紡糸時のコアシェル粒子の崩壊によるものではないかと考察している¹⁵⁾。

Hulicova らの結果も考慮に入れ、本方法によるカーボンナノチューブが低い収率しか与えない原因として、次の 3 点を考えた。

紡糸時の加熱過程により、コアシェルポリマー粒子の構造が崩壊したこと、
延伸操作が不十分で、繊維形状が生成しないこと、
不融化处理が不十分で、延伸コアシェルポリマー粒子構造がその後の炭素化時に崩壊したこと、である。

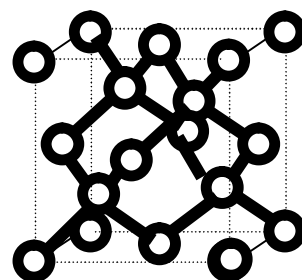
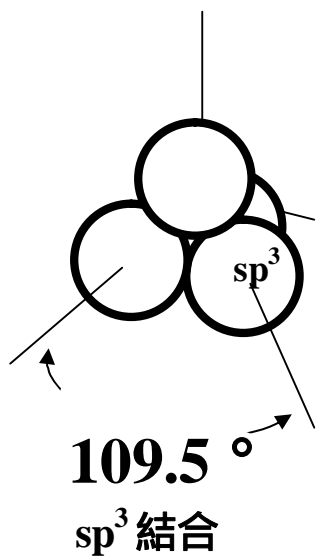
1.6 目的

本研究では、紡糸、不融化、炭素化の各段階でコアシェルポリマーの崩壊を防ぎ、CNT の高収率化を図ることを目的とした。第 2, 3, 4, 5 章では、コアシェル粒子の熱的安定性、そして、紡糸時のコアシェル粒子の崩壊を抑制するための遠心紡糸装置の設計と開発、遠心力の検討、試料の紡糸性の検証、用いるコアシェルポリマー粒子の不融化の検討、また開発した装置を用いて行った CNT 調製の結果について述べる。

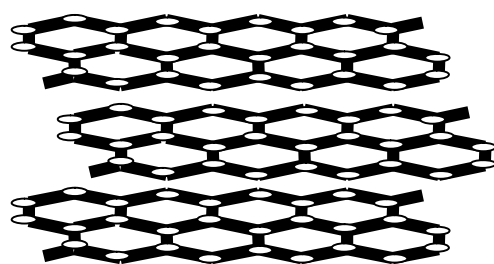
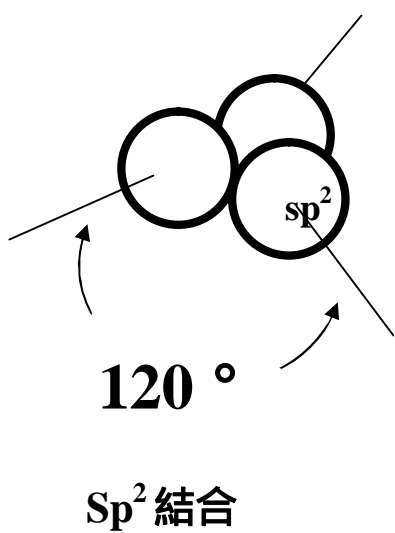
第 6 章では CNT 調製から離れ、コアシェルポリマーの応用として、二層構造カーボン中空粒子の調製を試みた結果について述べる。

参考文献

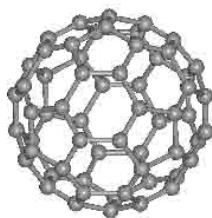
- 1) 炭素材料学会 編, 新・炭素材料入門, リアライズ社 (2000)
- 2) R. E. Franklin, *Proc. Roy. Soc.* **A209** (1951) 196.
- 3) H. Marsh and R. Menendez, “Introduction to Carbon Science”, Butterworths & Co. (1989) 38.
- 4) 白石稔, 大谷朝男, 京谷隆, 山田能生 共著, C の科学と技術 - 炭素寺領の不思議 -, コロナ社 (2002)
- 5) 本宮達也, 図解よくわかるナノファイバー (2006)
- 6) S. Iijima, *nature*, **354** (1991) 56.
- 7) S. Iijima and T. Ichihashi, *nature*, **363** (1993) 603.
- 8) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Leek and J. E. Fischer, *nature*, **388** (1997) 756.
- 9) Y. Ando, X. Zhao, H. Kataura, Y. Achiba, K. Kaneto, M. Tsuruta, S. Uemura, S. Iijima, *Diamond and Related Materials*, **9** (2000) 847.
- 10) T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chemical Physics Letters*, **243** (1995) 49.
- 11) T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Bnek, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 10694.
- 12) A. Oya, N. Kasahara; *Carbon*, **38** (2000) 1141.
- 13) 山本将浩 修士論文 (2004)
- 14) D. Hulicova, K. Hosoi, S. Kuroda, H. Abe and A. Oya; *Adv. Mater.*, **14**, (2002) 452
- 15) D. Hulicova and A. Oya, *Carbon*, **41** (2003) 1443.



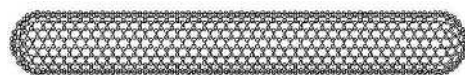
ダイヤモンド



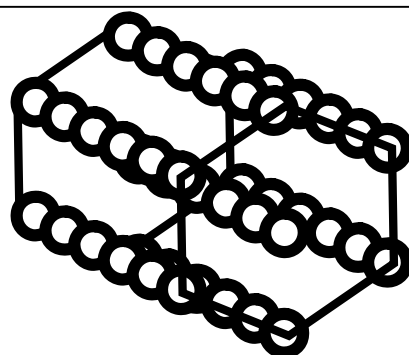
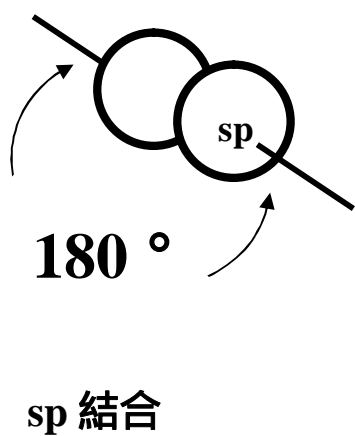
グラファイト



フラーレン

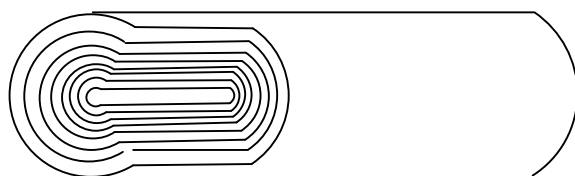


カーボンナノチューブ

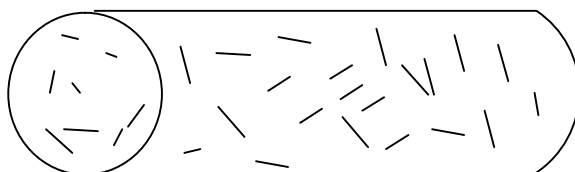


カルビン

Fig. 1-1 炭素同素体



同軸同管状



無配向

Fig. 1-2 炭素繊維のモデル図



Fig. 1-3 ナノカーボン材料の利用例

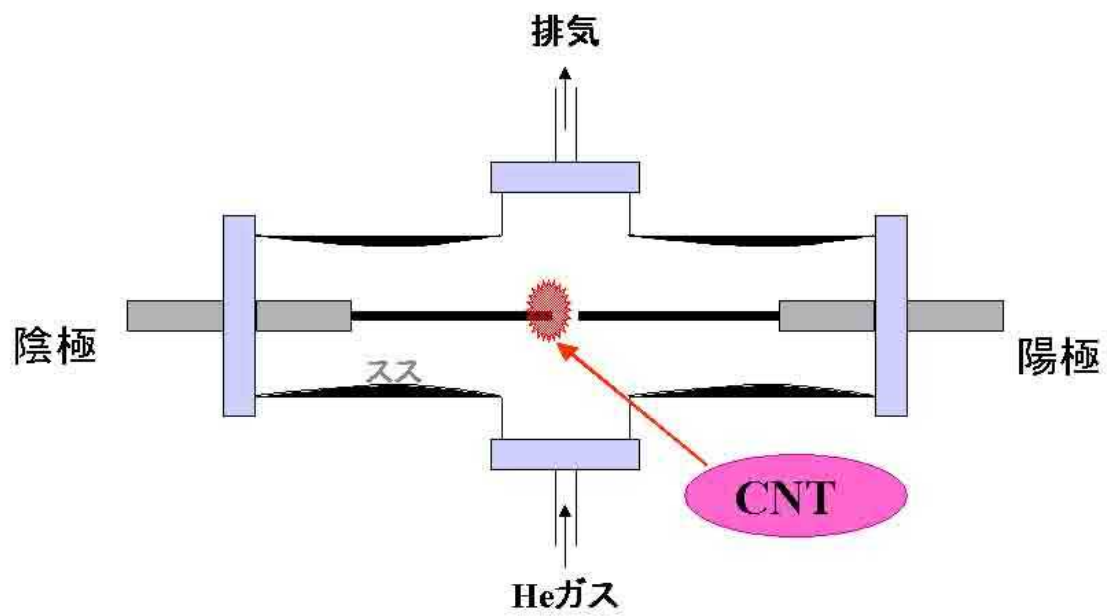


Fig. 1-4 アーク放電法

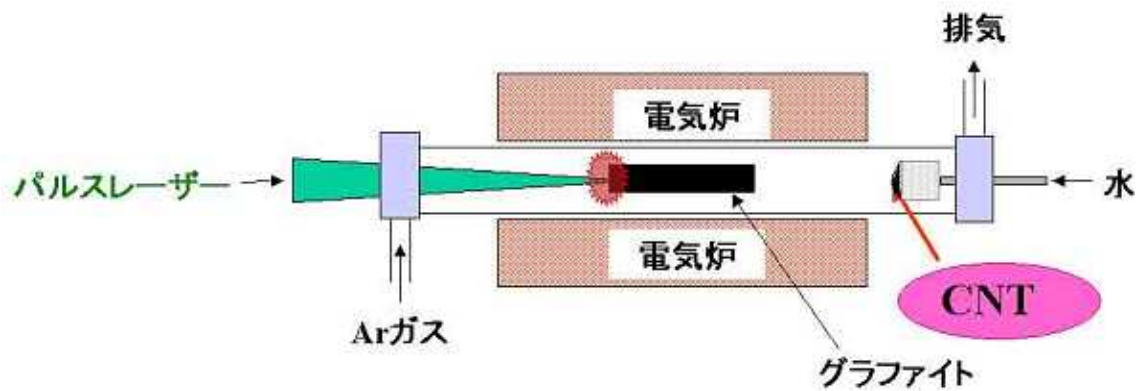


Fig. 1-5 レーザー蒸発法

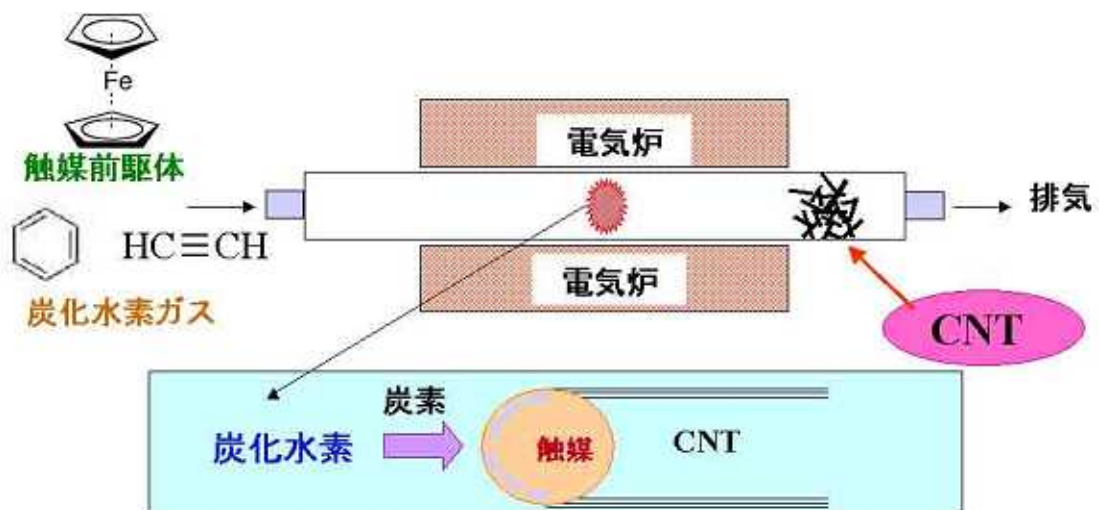


Fig. 1-6 CCVD 法

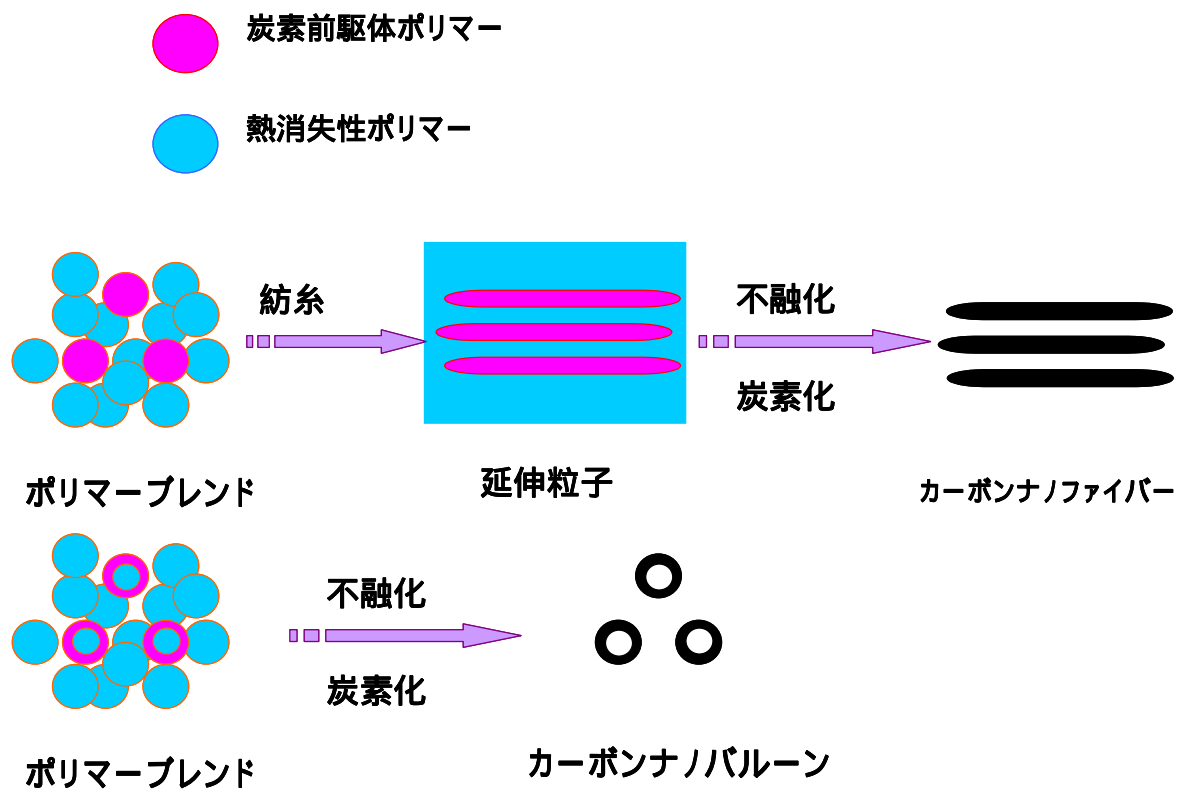


Fig. 1-7 ポリマーブレンド法

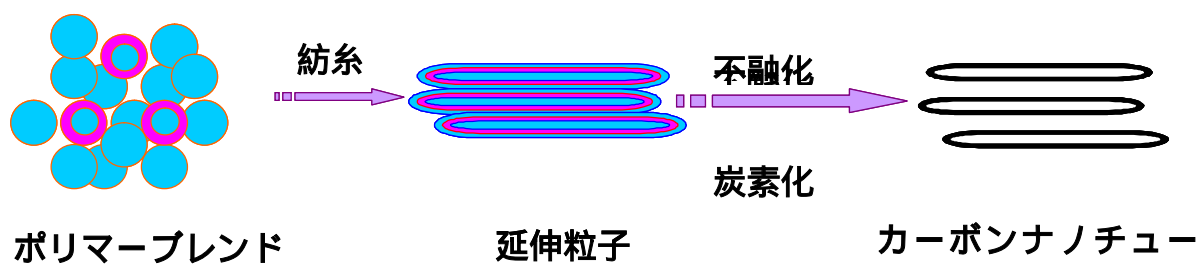


Fig. 1-8 ポリマーブレンド法を用いた CNT の調製

第2章 コアシェル粒子の熱的安定性

2.1 はじめに

Hulicova らは、コアシェル型ポリマー粒子の延伸紡糸法により、わずかではあるが、CNT を調製できたことを報告し、低収率の原因は紡糸時にコアシェル粒子構造が崩壊するためと述べている¹⁾。しかしながら、今までコアシェル粒子の紡糸時の滞留時間に対する、コアシェル構造の熱的挙動の検討は行われたが、用いる試料の組成、特に、炭素前駆体ポリマー中のコポリマーの割合に対する、熱的挙動の検討は行われていない。そこで、本研究では CNT の向上のために、コポリマー組成の異なるコアシェル粒子の加熱時の熱的挙動を明らかにすることを目的とした。

本章では、コアシェル構造に対する温度の影響を解明するため、なるべく短時間で熱処理を行いコアシェル粒子の熱的挙動の検討を行った。さらに雰囲気が熱的挙動に及ぼす影響を併せて検討した。

用いた炭素前駆体ポリマーは相溶性の観点から、溶解度パラメーター δ の近い組み合わせであるポリアクリロニトリル（以下、PAN）とポリメタクリル酸（以下、PMAA）の共重合体を用いた。 δ の値はそれぞれ 25.27²⁾ と 26.91³⁾ である。また、熱消失性であるコアは炭素前駆体ポリマーに対して、相溶性の低い組み合わせであるポリメタクリル酸メチル（以下、PMMA）を用いた。PMMA の δ の値は 18.93²⁾ である。

2.2 実験

2.2.1 PMMA 粒子の合成

第1章で示したように、ポリマーブレンド法でカーボンナノチューブを調製する際には、その中心に置かれるコアポリマーは、加熱により低分子に分解し、消失する特性を持つ必要がある。PMMA を、コアを形成するポリマーとして採用した。以下に、その調製法を示す。

モノマーであるメタクリル酸メチル（以下、MMA）（和光純薬、特級）は精製せずそのまま使用した。開始剤としてペルオキシ二硫酸カリウム（以下、KPS）（和光純薬、有害金属測定用）を再結晶し精製して用いた。

ソープフリー重合により PMMA 粒子を調製した。詳細な調製手順は以下のとおりである。

熱分解消失性ポリマーである PMMA コアポリマー粒子を、Fig. 2-15 に示した装置を用いて調製した。フラスコに蒸留水 300 g、MMA モノマー 35 g を入れ、撹拌 (75 rpm) しながら 20 分間窒素ガス置換した。恒温槽を 80 に昇温した後、撹拌速

度を 300 rpm とし, KPS 0.1 g を蒸留水 50 g に溶かした溶液をフラスコ中の溶液に加え, 4 時間重合することで PMMA コアポリマー粒子を調製した。試料は懸濁液で得られた。

2.2.2 コアシェルポリマー粒子の調製

シェルポリマーとしては, 熱処理により炭素を残すポリアクリロニトリルとメタクリル酸の共重合体を用いた。以下にその調製法を示す。

モノマーであるアクリロニトリル(以下, AN)(和光純薬, 特級)および, メタクリル酸(以下, MAA)(和光純薬, 特級)をそのまま使用した。その他は 2.2.1 に記述した MMA, および, KPS を使用した。

2.2.1 で得た PMMA コアポリマー粒子の懸濁液 45 g (コア固体分 3.9 g) と, KPS 0.1 g を溶解した蒸留水 130 g をフラスコに入れ, 撹拌 (75 rpm) しながら 20 分間窒素ガスを流してフラスコ内を置換した。ついで恒温槽を 65 ℃ に昇温した後, 撹拌速度を 300 rpm とし, AN モノマー 3.7 g と MAA モノマー 0.2 g をシリンジで 0.2 ml / min の速度で滴下した。滴下終了後から 2 時間重合を続けてコアシェルポリマー粒子の懸濁液を得た。

得られた二層コアシェル粒子の懸濁液 45 g (コア固形分 1.2 g) と, KPS 0.1 g を溶解した蒸留水 130 g, をフラスコにいれ, 撹拌 (75 rpm) しながら 20 分間窒素ガスを流してフラスコ内を置換した。ついで恒温槽を 65 ℃ に昇温した後, 撹拌速度を 300 rpm とし, MMA モノマー 1.2 g をシリンジで 0.2 ml / min の速度で滴下した。滴下終了後から 2 時間重合を続けてコアシェルポリマー粒子の懸濁液を得た。これを 5000 rpm の回転速度で遠心分離器にかけ, 沈降粒子を取り出し, 65 ℃ 一昼夜乾燥して二層目が 3 mol% PMAA PAN コポリマーである三層コアシェルポリマー粒子(以下, 3PMAA3CS 粒子)を得た。また, PMAA コポリマーの割合が 7.5 mol% である 7.5PMAA3CS 粒子も同様の手順で調製した。

2.2.3 コアシェルポリマー粒子の熱処理

2.2.2 で調製した 3PMAA3CS を, 赤外線イメージ炉を用いて乾燥空气中, 昇温速度 30 ℃ / min, 温度 150~390 ℃ で 1 min 保持し熱処理試料を調製した。また, 同じ試料を N₂ 中で同様に処理した。さらに, 7.5PMAA3CS を用いて乾燥空气中で同様の処理を行った。

2.3 キャラクターゼーション

2.3.1 透過型顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) 観察

2.2.2 で調製した 3PMAA3CS , および , 7.5 PMAA3CS , 2.2.3 で調製した熱処理試料を , それぞれ , エポキシ樹脂に包埋し , ミクロトームで切断することにより , コアシェル状態の確認を行った。方法の詳細について以下に示す。

エポキシ原液の主剤として Epok 812 E. M. grade (応研商事 (株)) , 硬化剤として MNA (応研商事 (株)) , DDSA (応研商事 (株)) , 重合促進剤として DMP-30 (応研商事 (株)) を用いた。また , 電子染色剤として , 四酸化オスミウム () OsO_4 (Wako , 電子染色用) を用いた。エポキシ樹脂の原液を調製するため , Epok 812 を 4.9 ml , MNA を 2.7 ml , DDSA を 3.0 ml , DMP を 7 滴混合した。混合後すぐにアスピレーターで十分に脱気した。

包埋用の円錐型プラスチックケースの先端に原液を 1 滴加え , 2.2.3 で調製した試料をそれぞれ良く分散させるように少量加えた。デシケーターで 1 日脱気後 , 熱風乾燥器で 60 ℃ , 1 日加熱した。プラスチックケースを熱風乾燥器から取り出し , 室温まで冷却した。室温に戻ったらプラスチックケースの八分目まで原液を入れ , 先ほどの手順をもう一度繰り返すことでエポキシ包埋試料を調製した。

調製したエポキシ包埋試料をダイヤモンドナイフを備え付けたウルトラミクロトーム (REICHERT SUPERNOVA) を用いて厚さおよそ 60 nm の超薄切片を調製した。TEM 観察用のマイクログリッド (日本電子 (株) 製) にのせ , OsO_4 の粒子 1 つと共にコレクションバイアルに入れ密封した。そして一昼夜電子染色することで TEM 用超薄切片試料を調製した。

調製した超薄切片試料の形状を調べるため , 透過型電子顕微鏡 JEM-2010 (日本電子 (株) 製) を用いて観察した。

2.4 結果と考察

2.4.1 乾燥空気雰囲気下における 3PMAA3CS 粒子の熱的挙動

Fig. 2-2 は未処理のコアシェル粒子の TEM 写真である。外側の暗い部分はエポキシ樹脂の領域である。今回用いた電子染色剤である OsO_4 は炭素二重結合に対して選択的に反応する。ここで , TEM で観察を行った場合 , 金属原子は電子線を透過できないため , 暗くコントラストがつく^{4), 5)}。コアの部分は明るく , 二層目の PAN コポリマー部分は暗く , そして , 三層目は明るく写っている。このことから , コアシェル粒子は三層構造であることが確認された。

Fig. 2-3~11 に , 3PMAA3CS 粒子を乾燥空気雰囲気下で 150 ℃ ~ 390 ℃ に加熱した際の , コアシェル構造の変化を検討した結果を示す。

150 (Fig. 2-3)

粒子の大きさおよび形状には変化は見られない。

170 (Fig. 2-4)

第三層成分である PMMA の溶融が認められ、海島構造の形成が見られた。第三層成分と同じポリマーからなるコア部分も同様に溶融しているはずであるが、シェル層によりその溶出は抑えられていることが分かる。

200 (Fig. 2-5)

コアシェル構造は維持されている。なお、視野のところどころに確認される粒子は、ミクロトーム切断において、コアシェルの中空になっていない部分を切断したことにより現れたものと考えられる。

230~260 (Fig. 2-6, 7)

コアシェル構造は維持されている。Fig. 2-6 の場合、粒子が楕円になっているのが観察されているが、これはミクロトームで薄片をつくる際に導入されたゆがみであると考えられる。

300 以上 (Fig. 2-8~11)

この温度領域では、コアシェル粒子間距離が縮まり、一部シェル粒子の融着が始まる。温度上昇とともに融着は顕著になり、360 ではほとんど独立したコアシェル粒子を認めることができない。

以上の観察結果より、3PMAA3CS 粒子は 300 以下の紡糸温度であれば、そのコアシェル構造が崩壊することはないことが分かった。

2.4.2 窒素雰囲気下における 3PMAA3CS 粒子の熱的挙動

Fig. 2-12~20 に、3PMAA3CS 粒子を窒素雰囲気下で 150 ~390 に加熱した際の、コアシェル構造の変化を検討した結果を示す。

150 ~170 (Fig. 2-12 , 13)

粒子の大きさおよび形状には変化は見られない。前項で述べた乾燥空気中での加熱の場合、170 ですでに第三層の溶融に伴う海島構造の形成が認められていた。これに対して、窒素雰囲気下で加熱したこの系ではその形成は観察されていない。

200~260 (Fig. 2-14~16)

170 で形成された海島構造はこの温度でも維持されており、この点においては、乾燥空気雰囲気下で行った結果に一致している。

300 以上 (Fig. 2-17~20)

この温度領域の挙動は、乾燥空気中で行った前項の結果に一致している。すなわち、この温度領域では、コアシェル粒子間距離が縮まり、一部シェル粒子の融着が始まる。温度上昇とともに融着は顕著になり、360 °ではほとんど独立したコアシェル粒子を認めることができない。

以上より、シェルコポリマー中のメタクリル酸比率が 3mol % の場合、一部コアシェル粒子同士の融着が見られるが、コアシェル構造が完全に崩壊することはなかった。また、熱処理の雰囲気はコアシェル構造の崩壊にはほとんど影響を与えないことが分かった。

ここで、Kakida らは 1mol% のメタクリル酸が 1mol% の単体粒子を用いた場合の、air 中、および、N₂ 中における加熱時の構造について報告している⁶⁾。その中で彼らは、それぞれの雰囲気では 230 ° で加熱を行い、加熱時間とともに構造がどのように変化しているのかを FT-IR で検討を行っている。彼らの研究によると、開始から 2 分以内では雰囲気の如何によらず、加熱前と構造は変化していない。十分な時間経過、後雰囲気に依存した構造の違いが確認されている。このことから、短時間の熱処理に於いては雰囲気の違いは構造に影響を及ぼさないという今回の結果と一致する。

2.4.3 窒素雰囲気下における 7.5PMAA3CS 粒子の熱的挙動

Fig. 2-22~25 に、7.5PMAA3CS 粒子を窒素雰囲気下で 150 ~390 ° に加熱した際の、コアシェル構造の変化を検討した結果を示す。

170 (Fig. 2-22)

粒子の大きさおよび形状には変化は見られない。前項で述べた乾燥空気中での加熱の場合、170 °ですでに第三層の溶融に伴う海島構造の形成が認められていた。これに対して、窒素雰囲気下で加熱したこの系ではその形成は観察されていない。

200 以上 (Fig. 2-23~25)

このコポリマー組成では、200 °ですでにコアシェル構造の一部崩壊が認められ、230 °ではもはやほとんどの粒子が点状組織として存在し、コアシェル構造は完全に崩壊している。

以上より、高いメタクリル酸比率を有する 7.5PMAA3CS は、前項で検討した 3PMAA3CS に比べてより低温でコアシェル構造が崩壊することが明らかになった。

これは今回用いたコポリマー成分であるメタクリル酸がポリアクリロニトリル

に比べて軟化溶融しやすいことが推測される。加熱を行うと、メタクリル酸がポリアクリロニトリルに比べてより動きやすく、共重合していたメタクリル酸成分が抜けてしまい、コアシェル構造が崩壊したものと考えられる。

2.5 結論

本章においては、シェルを構成するポリマーであるポリアクリロニトリルへのメタクリル酸の添加量が、これを用いて形成されたコアシェル構造の安定性に及ぼす影響を検討した。その結果、メタクリル酸添加量が 3mol% の場合には、紡糸温度および不融化温度として想定している 200~250 の温度範囲では、安定にコアシェル構造を維持できるポリマーを与えることが分かった。これに対して、7.5mol% を添加した系では、想定した温度範囲よりも低温である 170 から、コアシェル構造の崩壊が認められ、200 ではコアシェル構造を維持する粒子の数が激減することが明らかになった。

メタクリル酸の添加は、ポリアクリロニトリルの溶融温度を低下させ紡糸を容易にすること、そして不融化反応の反応起点として作用することを期待して行われた。本章の結果より、ポリアクリロニトリルの添加は上述の理由からは望ましいものであるが、カーボンナノチューブの形成に必須であるコアシェル構造の維持という観点からは、できる限りその添加量を低くするべきものであることが明らかになった。

以上より、シェルを構成するポリアクリロニトリルポリマーに添加するアクリル酸を、適当な量に選択することで、コアシェル構造の崩壊を防ぐことができ、ポリマーブレンド法によるカーボンナノチューブを調製することが可能になることを示すことができた。

参考文献

- 1) D. Hulicova, K. Hosoi, S. Kuroda, H. Abe and A. Oya; *Adv. Mater.*, **14**, (2002) 452
- 2) Polymer handbook, John Wiley & Sons.
- 3) B. C. Ho, W. K. Chin, and Y. D. Lee, *J. Appl. Phys.* **42** (1991) 99.
- 4) W. P. Griffith, "The Chemistry of the Rare Platinum Metals(Os, Ru, Ir and Rh)" (John Wiley and Sons Ltd., London, 1967).
- 5) A. H. Haines, "Methods for the Oxidation of Organic Compounds:Alkanes, Alkenes, Alkynes and Arenes" (Academic PressInc., London, 1985).
- 6) H. Kakida and K. Tashiro, *Polym. Journal* **30** (1998) 463.

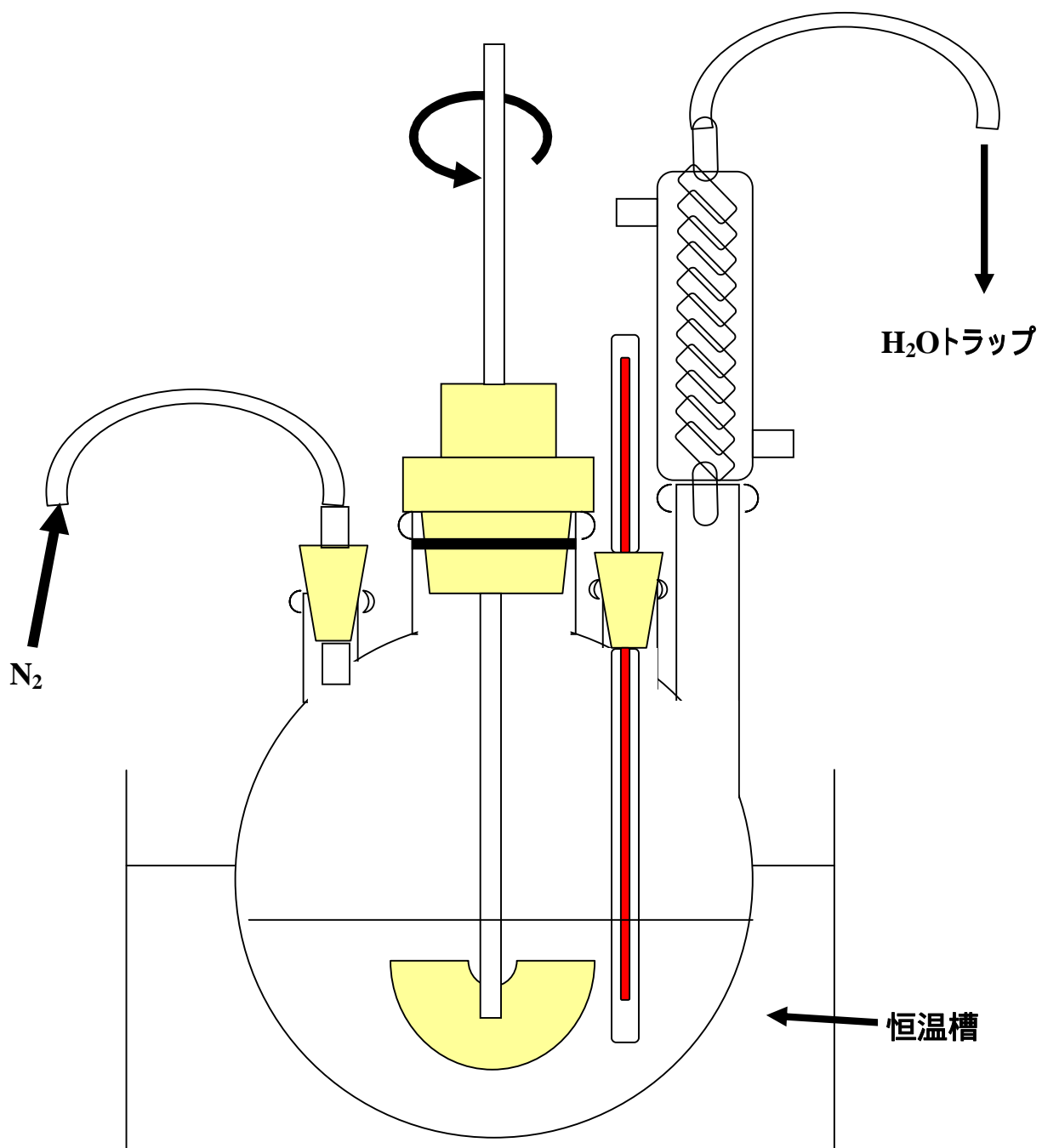


Fig. 2-1 重合装置

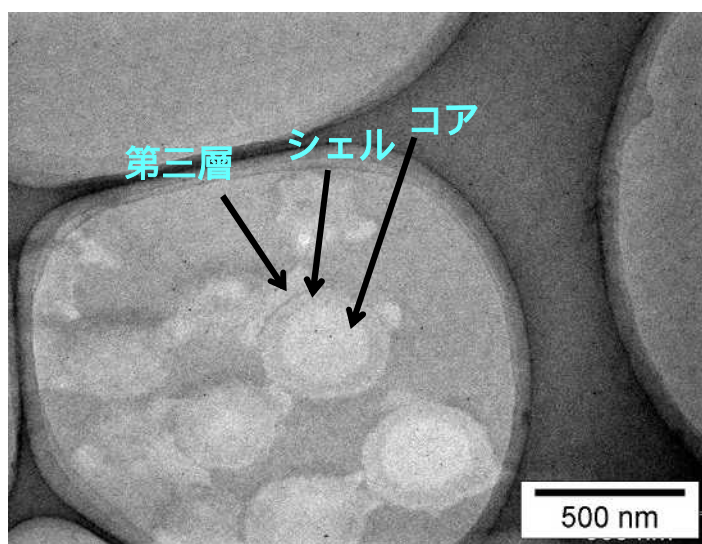


Fig. 2-2 原料 3PMAA3CS

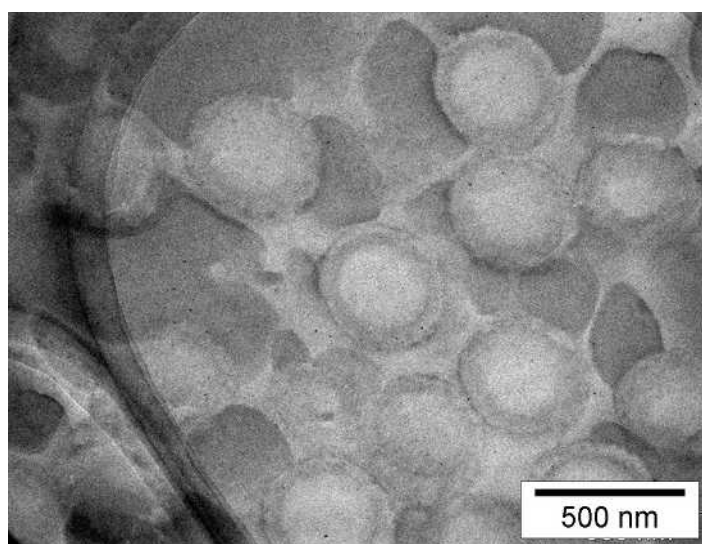


Fig. 2-3 3PMAA3CS の形態変化（空气中 150 °C）

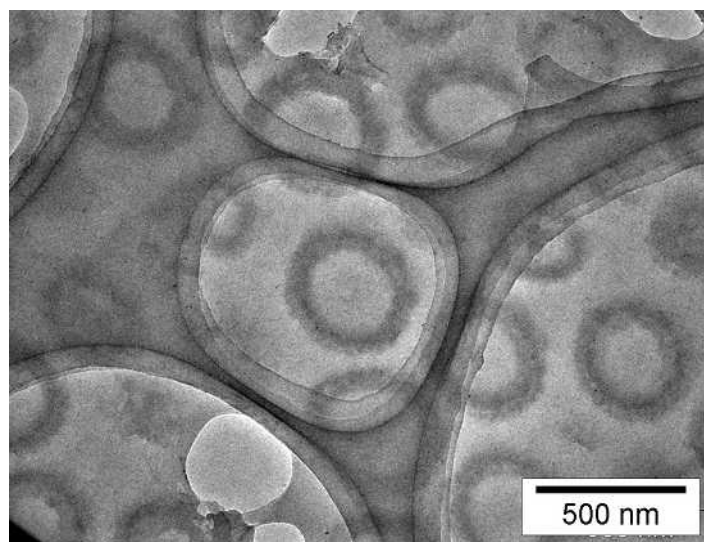


Fig. 2-4 3PMAA3CS の形態変化（空气中 170 °C）

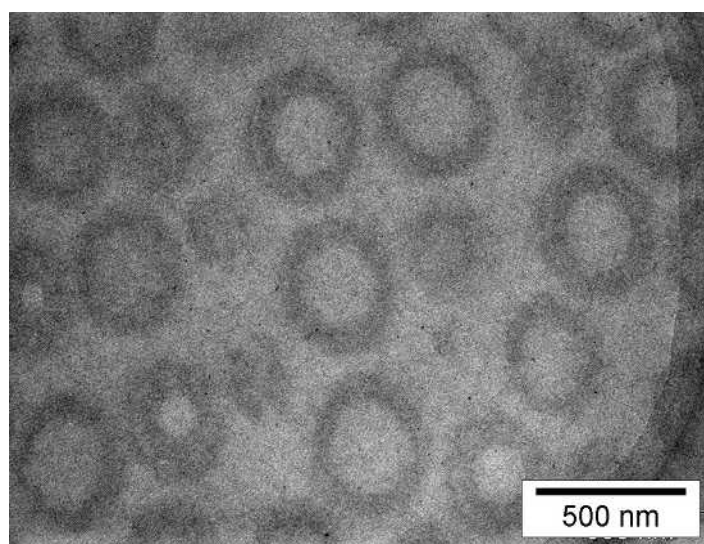


Fig. 2-5 3PMAA3CS の形態変化（空气中 200 °C）

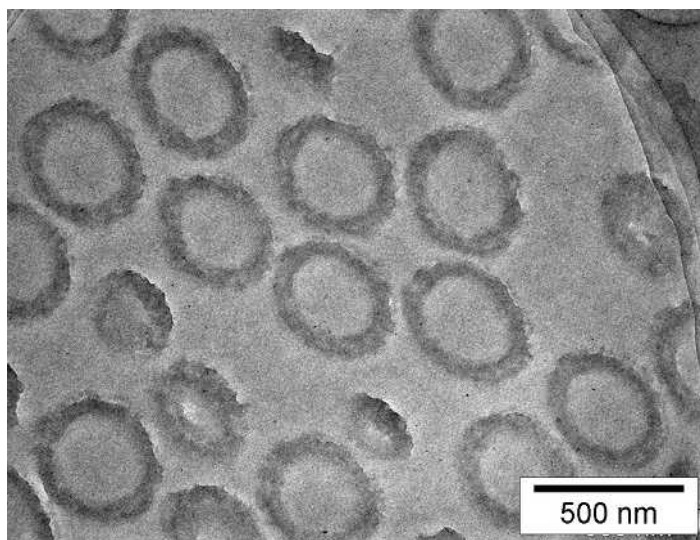


Fig. 2-6 3PMAA3CS の形態変化（空气中 230 °C）

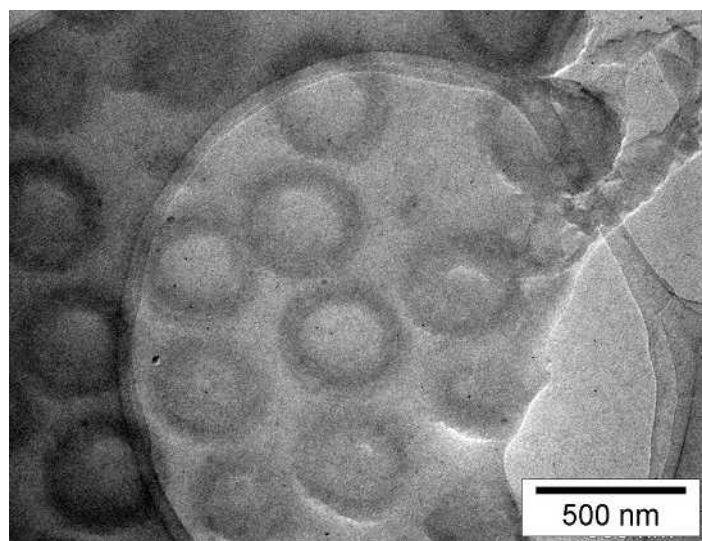


Fig. 2-7 3PMAA3CS の形態変化（空气中 260 °C）

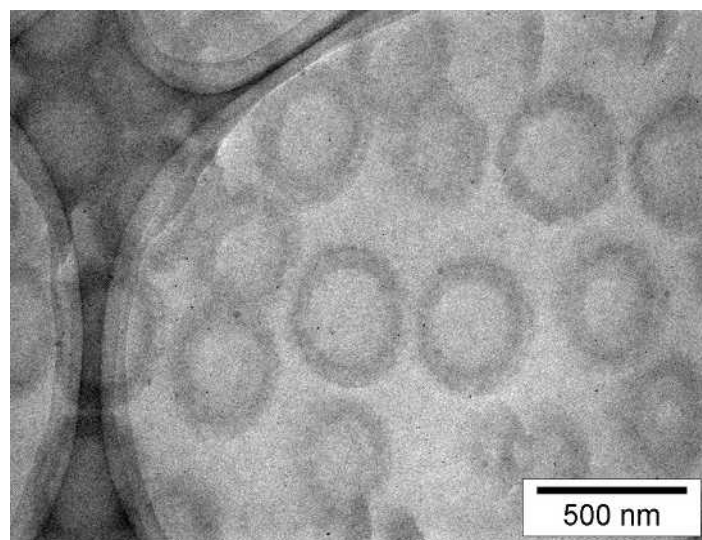


Fig. 2-8 3PMAA3CS の形態変化（空气中 300 ）

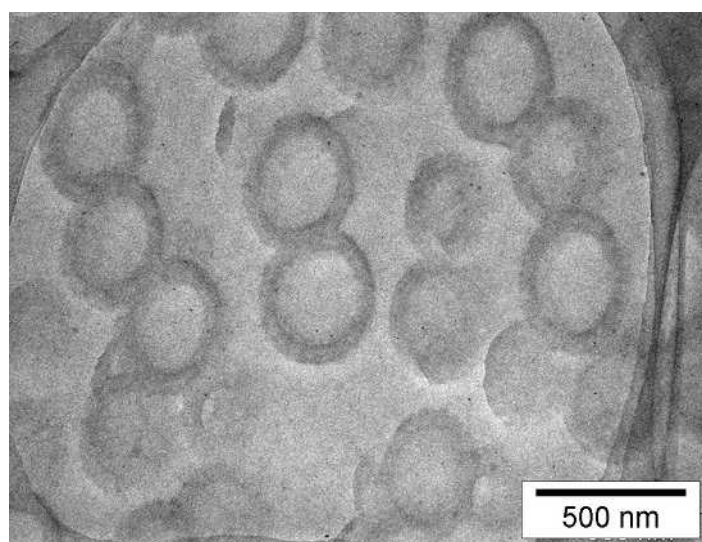


Fig. 2-9 3PMAA3CS の形態変化（空气中 330 ）

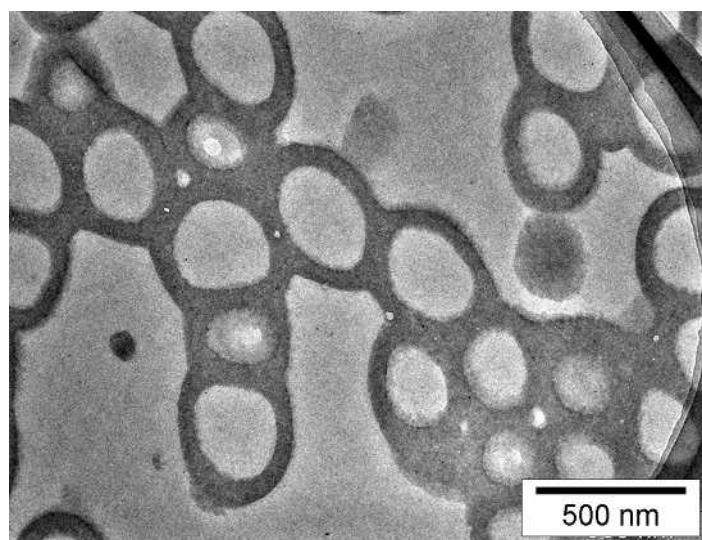


Fig. 2-10 3PMAA3CS の形態変化（空气中 360 °C）

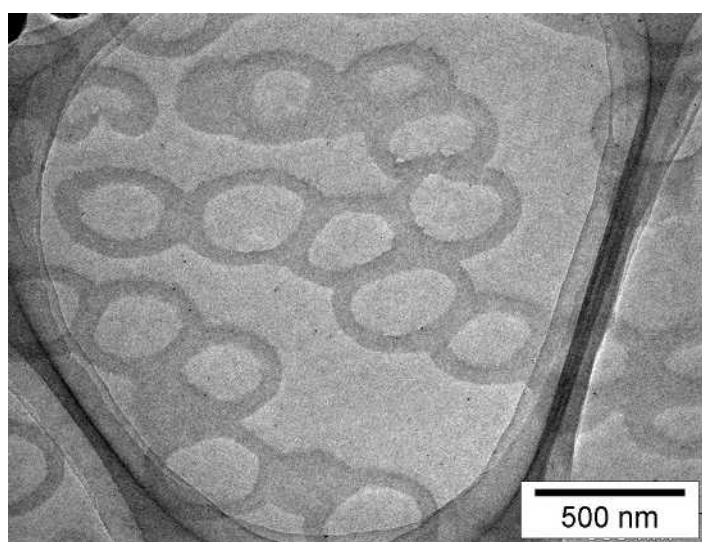


Fig. 2-11 3PMAA3CS の形態変化（空气中 390 °C）

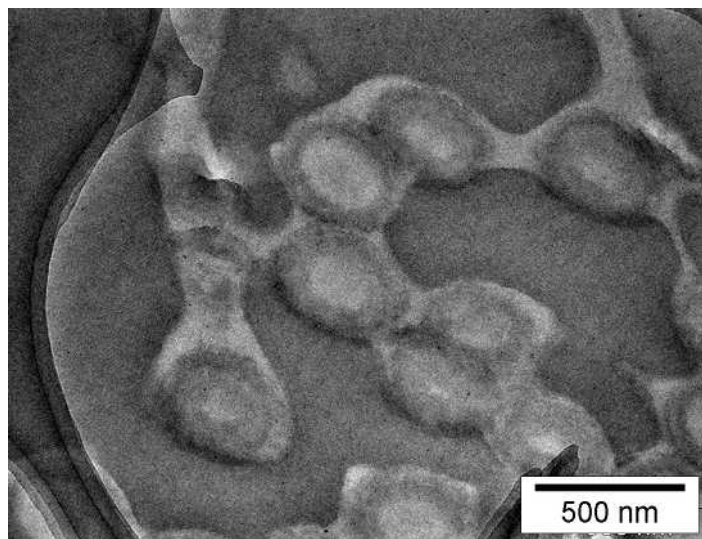


Fig. 2-12 3PMAA3CS の形態変化（窒素中 150℃）

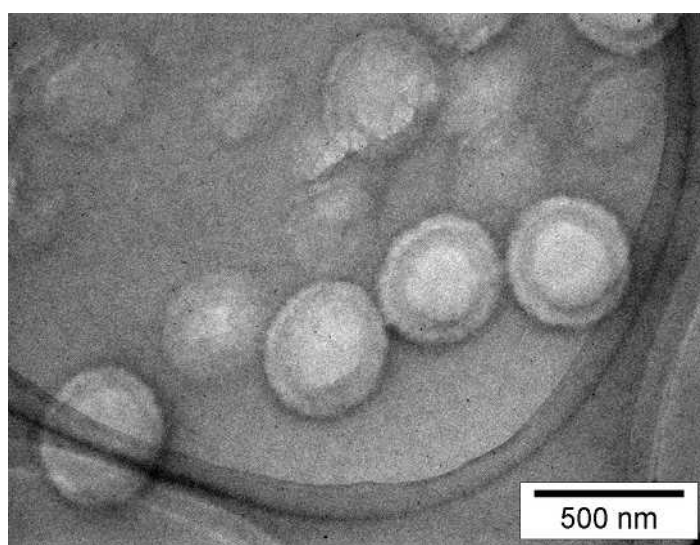


Fig. 2-13 3PMAA3CS の形態変化（窒素中 170℃）

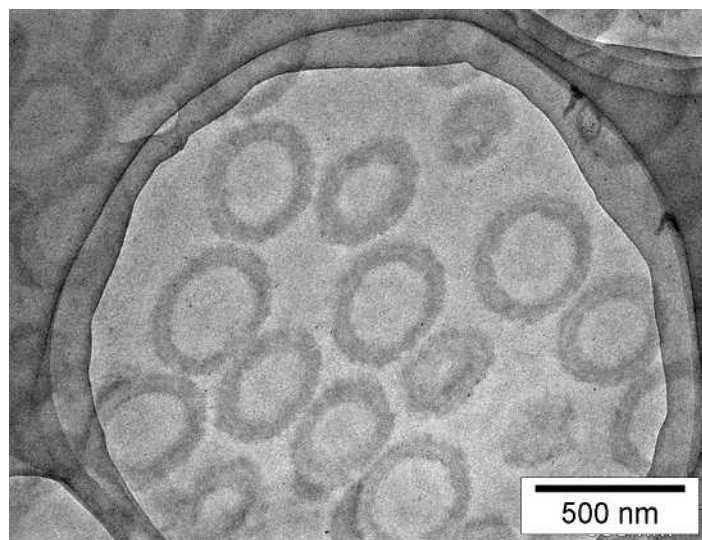


Fig. 2-14 3PMAA3CS の形態変化（窒素中 200 ）

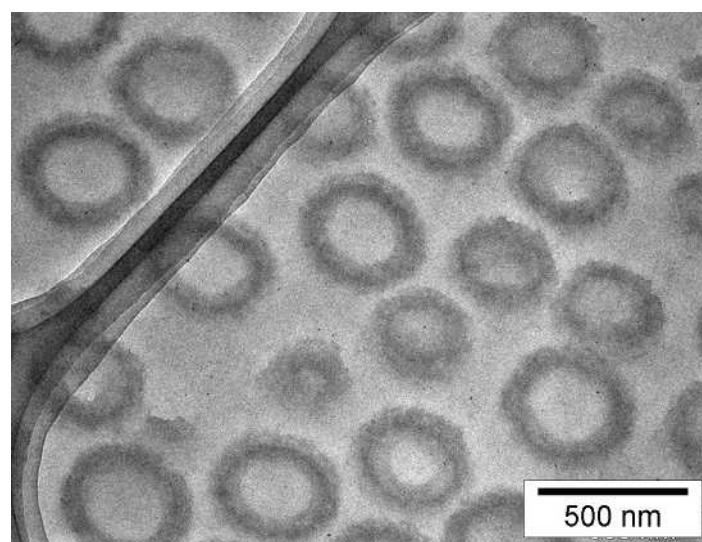


Fig. 2-15 3PMAA3CS の形態変化（窒素中 230 ）

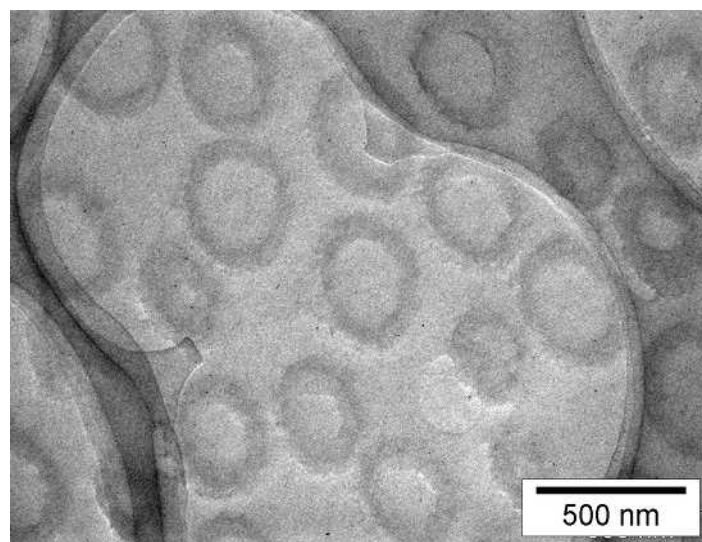


Fig.2-16 3PMAA3CS の形態変化（窒素中 260 ）

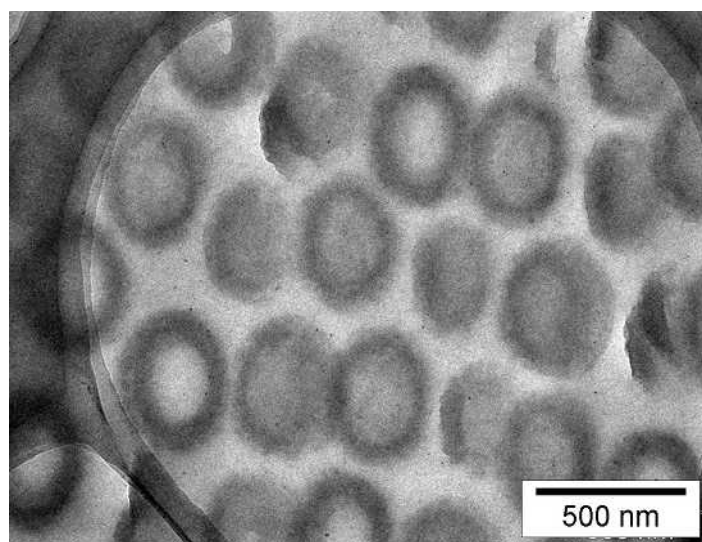


Fig. 2-17 3PMAA3CS の形態変化（窒素中 300 ）

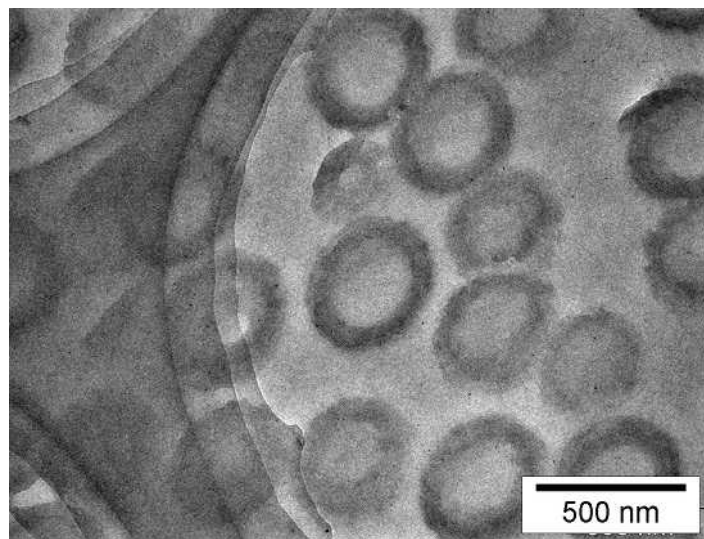


Fig. 2-18 3PMAA3CS の形態変化（窒素中 330 ）

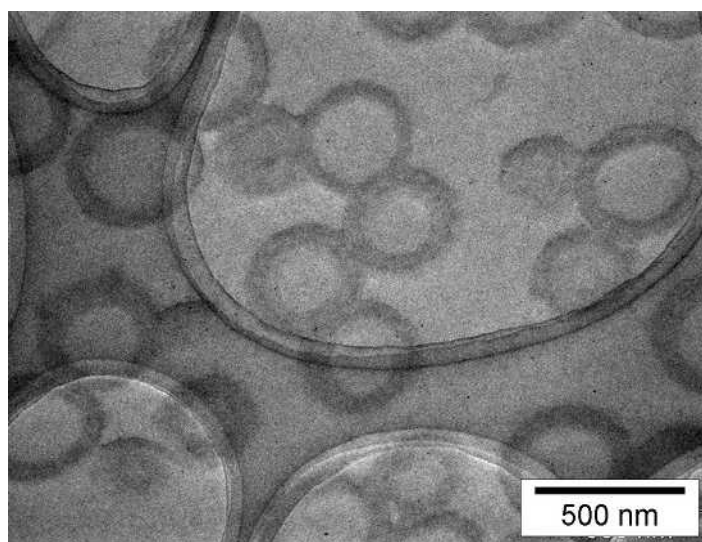


Fig. 2-19 3PMAA3CS の形態変化（窒素中 360 ）

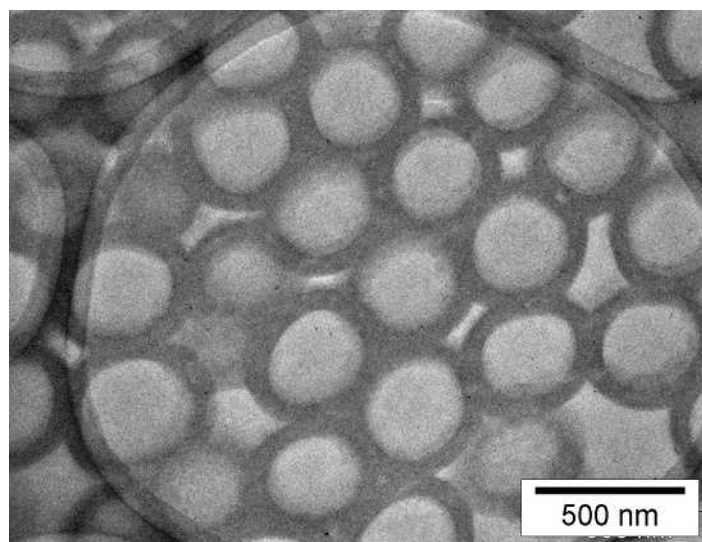


Fig. 2-20 3PMAA3CS の形態変化（窒素中 390 ）

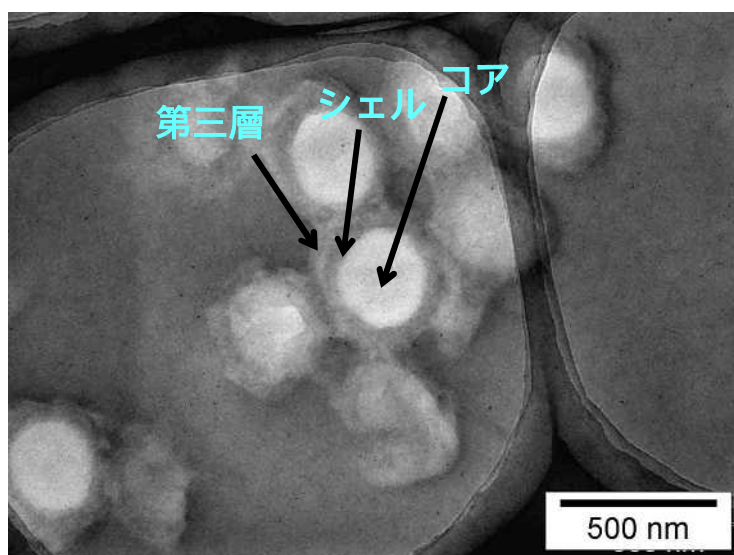


Fig. 2-21 原料 7.5PMAA3CS

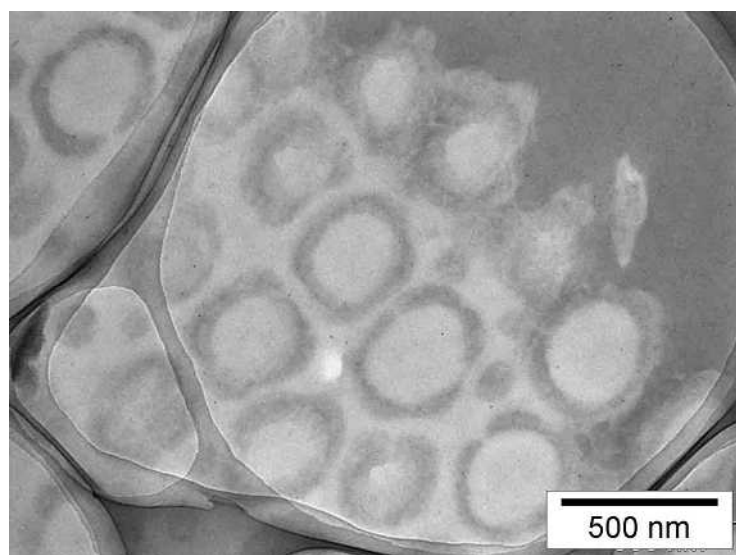


Fig. 2-22 7.5PMAA3CS の形態変化（空气中 170 °C）

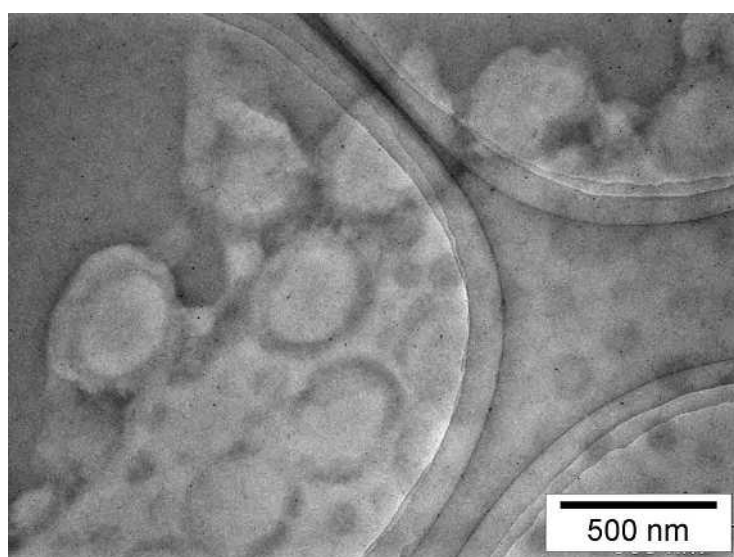


Fig. 2-23 7.5PMAA3CS の形態変化（空气中 200 °C）

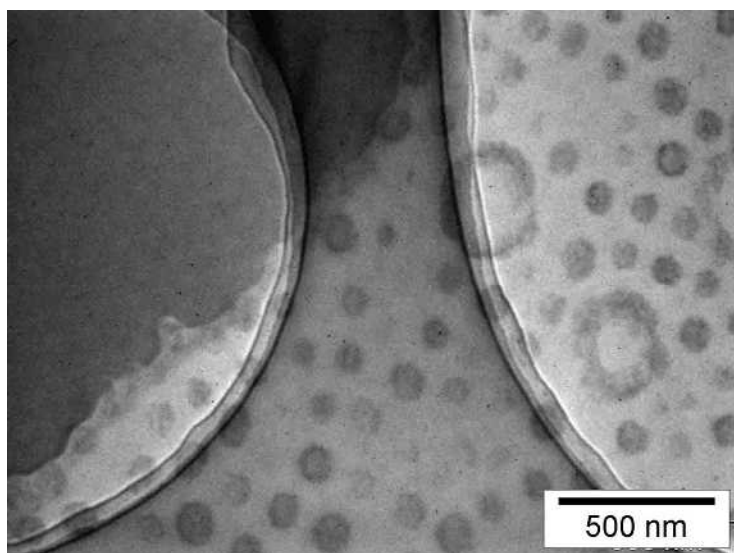


Fig. 2-24 7.5PMAA3CS の形態変化（空气中 230 ）

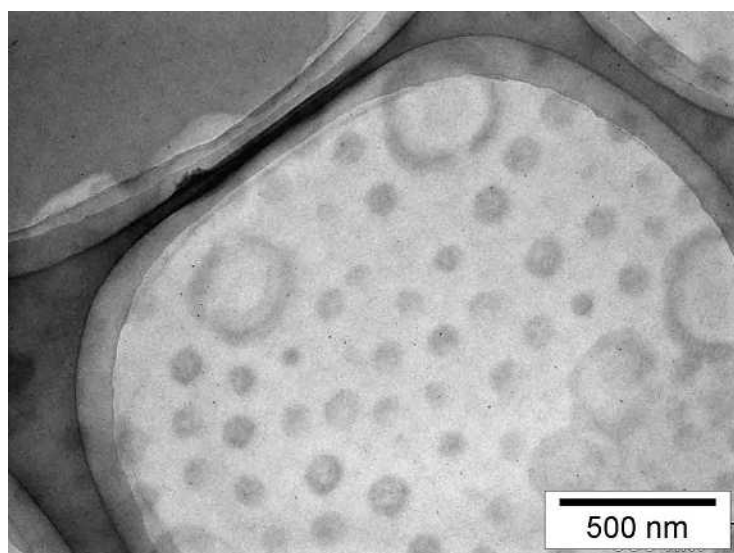


Fig. 2-25 7.5PMAA3CS の形態変化（空气中 260 ）

第3章 ポリマーブレンド紡糸法への高速遠心紡糸法の適用

3.1 はじめに

第2章では、コアシェル構造の崩壊は、シェルを構成するポリアクリロニトリル - メタクリル酸コポリマーの組成を適切に選ぶこと防ぐことができることを示した。しかしながら、加熱にかかる時間は短ければ短いほど、崩壊の可能性を低減させ、望ましい結果へと導くことが予想される。

当研究室では、Hulicova らを中心に、ポリマーブレンド法を用いたカーボンナノチューブの合成において、コアシェル粒子を一旦熔融させ、それをノズルから引き出して紡糸する熔融紡糸法を用いてきた。この装置は、Fig. 3-1、および、Fig. 3-2 に示した真鍮製ポットに原料となるコアシェル粒子を装填し、窒素流通下ポットの外側に設置したマントルヒーターで紡糸温度まで加熱するものである。通常の紡糸温度である 300 ℃ までポット温度を上昇させ、熔融したポリマーがノズルから出てくるまでには最低でも 15 min ほどかかる。このように、熔融紡糸法は、不安定なポリマー系の紡糸には不適な方法であるといえる。より加熱時間を短縮した紡糸法の採用が望ましい。

遠心紡糸法は、ロックウールを製造するのに用いられる紡糸法である¹⁾。その原理図を Fig. 3-3 に示す。この方法は、高温になったスピナーに、中心部より遠心力で外側にとばされてきた粒子がぶつかり、瞬間的に加熱そして延伸を受けることで紡糸を実現するものである。

遠心紡糸装置のもっとも簡単な例としては、綿菓子製造装置がある。当研究室では、従来この装置を遠心紡糸装置として使用してきており、山本はこれを用いたカーボンナノチューブの合成²⁾を行っているが、成功には至っていない。この原因としては、遠心力が不十分であることとグリッドが十分に高温になっていないことが考えられている。

そこで本章では熔融から延伸までの時間を短縮する改良を施した遠心紡糸装置の改良を行うこと、また、その装置の特性化を行うことを目的とした。

3.2 紡糸装置の改良

従来型の遠心紡糸装置はFig. 3-4 の上図に示す構造をしている。原料はヒーターの内側に投入され、ここで、熔融状態になる。遠心力によりメッシュに衝突し、そこで、繊維へと変化することになる。ヒーターとメッシュの間には1 cm程度の間隔があるため、熔融した試料がメッシュで冷却される。そこで熔融温度を上げメッシ

ュでの冷却を補うことを試みた。しかしながら、この溶融温度の上昇はコアシェル構造の崩壊をもたらす。そこで、ヒーターとメッシュを一体化することでこの問題を解決できると考えた。また、同時に遠心力の向上を狙い高速回転できるように装置の改良を行った。

装置の全体のブロックダイアグラムをFig. 3-5 に示す。メッシュヒーターは、図中央部のローターに組み込まれる。このローターは、200 V電源仕様のサーボドライバで駆動される。回転数は回転数抵抗器で計測され、異常時には自動的に非常停止する。一方、ヒーターには、100 V電源を用い、ヒーター制御用SSR、および、ヒーター用温度計で制御を行う。なお、ヒーターへの電流供給は、カーボンブラシを用いた。しかしながら、小さいカーボンブラシでは、劣化が激しく、メンテナンスが頻繁に必要なため、金属部が太く大きなカーボンブラシを用いている。

Fig. 3-6 に装置の全体像写真を示す。写真のAの部分に示すリード線が温度、回転数の制御装置へとつながっている。Fig. 3-6 のBの黄色い構造物は取り外し可能な安全カバーで、紡糸装置はこの中に設置されている。ローター中央の穴のあいた部分がコアシェル粒子の投入口で、ロートによりローターの中心部に試料が投下されるようになっている。

Fig. 3-7 に制御装置の写真を示す。ここで、遠心紡糸装置の回転数、および、ヒーター温度の設定を行うことができる。ただし、安全カバーを取り外した状態では、電源が入らないようになっており、ローターがむき出しの状態で作動することはない。また、万が一作業中に不具合が生じたとしても、制御板右上についた非常停止スイッチを押すことで、すべての電流供給が遮断され装置が停止する。

Fig. 3-8 に安全カバーを取り外した後の紡糸装置を、上部から見た写真を示す。ローターの高速回転に伴い、その均一な回転の維持は困難になる。不均一な回転は、振動の発生そして装置の劣化を引き起こす可能性がある。本装置には、回転時の振動位相のずれを検知し、フィードバック制御を行うダイナミックバランス測定器（マイセルフ-1MS-D2（大宮工業（株）製））を取り付け、安定した回転の維持を図った。

また、Fig. 3-7に示すように、繊維回収受け皿の底部によりファンで強制排気する装置を取り付けポリマー加熱に伴い発生した気体成分を系外に逃がすための工夫を行った。

軟化点の低いポリマーを用いた場合には、紡糸中に徐々に受け皿が加熱され、Fig. 3-9 の上段で示すように紡糸繊維が受け皿に融着する。そこで受け皿を水冷式にし、さらに、テーパーをつけて紡糸繊維が底部に落ちて溜まる工夫を行った。ここで、受け皿の直径は約50 cmである。ローターの最大回転速度は表示板のデジタルでは

6000 rpm, 最高加熱温度は300℃である。高速回転してもメッシュ状ヒーターの温度変化は小さく, 制御板の表示デジタルの上では最大でも2℃程度である。

Fig. 3-10 にメッシュヒーターの写真を示す。ニクロム板にニードルで直接細孔を開けてメッシュ状にしたメッシュ状ヒーターで幅は1.8 cmであり, これをリング状にしたときの直径は15 cmである。この写真は使用後のメッシュであり, 紡糸した試料の硬化物が付着残存していることがわかる。通常は金属ブラシで除去している。ヒーターの両端にあるのがリード線で, 熱電対がメッシュ状ヒーターの中央部に溶接されている。

Fig. 3-11 にメッシュヒーターをテフロンOリングで固定し, 上蓋を被せたローターの写真を示す。孔径0.5 mm のメッシュの拡大写真を左上に示した。

Fig. 3-12, および, Fig. 3-13 にローターをモーター軸に固定した写真とその模式図を示す。メッシュヒーター, および, 熱電対の通電は, 模式図で示すようなカーボンブラシで行っている。

遠心力は回転速度の2乗に比例し, ローター半径に比例して大きくなる。これは, $F = m r \omega^2$ から導き出すことができる。ここで, 一つの粒子の大きさが0.0125 gの試料を半径7.5 cmの遠心紡糸装置に投入した時の, 回転速度に対する遠心力の変化をFig. 3-14に示す。また, 同様に回転数を5000 rpmに固定しておき, ローターの半径を変化させた時の遠心力の変化をFig. 3-15に示す。

3.3 高速遠心紡糸装置の予備的検討

3.3.1 ナイロン粒子

Fig. 3-8 の高速遠心紡糸装置を用いて温度200℃, 回転速度1000 rpmから5000 rpmまでを1000 rpm刻みで変化させてナイロン粒子の遠心紡糸を行い繊維を回収した。

対照実験としてナイロン粒子の連続溶融紡糸も行った。1 mmのノズル径を有する口金にナイロン粒子をおよそ1 g入れ, 蓋をした。この口金をFig. 3-2に示す連続溶融紡糸装置にセットし, Ar置換を流速20 ml/minで20分間行った。その後, 内部の温度が215℃になるようにヒーターで加熱を行った。15分間溶融させた後, ノズルから出てきたポリマーを巻き取りモーターで45 rpmで巻き取り紡糸を行った。

3.3.2 PAN-co-PMAA 粒子の調製

炭素前駆体シェルポリマーの紡糸性の検討を行うため, ポリアクリロニトリルとメタクリル酸の共重合体を用いた。以下にその調製を示す。

原料には2章で記述したAN, MAA, および, KPSを用いた。ソープフリー重合により PAN-co-x mol%PMAA (x=5, 7.5, 10)粒子を調製した(以下, xPMAA1CS, x=5, 7.5, 10)。

Fig. 2-1 のフラスコに蒸留水 300 g, AN モノマーと MMA モノマーの仕込量がそれぞれ所定のモル濃度となり, かつ, 合計で 35 g となるように計り取り投入した。撹拌 (75 rpm)しながら 20 分間窒素ガス置換した。恒温槽を 80 に昇温した後, 撹拌速度を 300 rpm とし, KPS 0.1 g を蒸留水 50 g に溶かした溶液をフラスコ中の溶液に加え, 4 時間重合することで xPMAA1CS (x=5, 7.5, 10)粒子を, それぞれ調製した。試料は懸濁液で得られた。これらの懸濁液を遠心分離器にかけることで粒子のみを沈殿させ, 60 の乾燥器で 1 日乾燥させることでそれぞれのポリマー粒子を得た。

3.3.3 xPMAA1CS (x=5, 7.5, 10) の遠心紡糸

Fig. 3-8 の高速遠心紡糸装置を用いて xPMAA1CS 粒子を温度~290 , 回転速度~5000 rpm の範囲で紡糸した。

3.3.4 調製試料のキャラクタリゼーション

紡糸繊維の形状を, 電界放出型走査型顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope : FE-SEM) JSM-6700FS (日本電子(株)製)を用いて観察した。試料台上にカーボン両面テープを貼り, その上に試料を固定した。さらにイオンスパッタリング装置 JFC-1500 (日本電子(株)製)を用いて粒子表面を 500 の金で蒸着し, 観察用試料とした。

3.4 結果と考察

3.4.1 ナイロン紡糸繊維

Fig. 3-16 に得られた溶融紡糸繊維の FE-SEM 写真を示す。繊維は直径百十数 μm と太いものであった。

また, Fig. 3-17~21 に得られた遠心紡糸繊維の FE-SEM 写真を示す。繊維の直径は 100 μm 程度の直径を有する紡糸繊維も見られたが, 直径数十 μm 以下の繊維が大多数を占めた。回転数が上昇するに従い, 試料投入から, 紡糸繊維が出てくるまでの時間が短くなっていった。また, 遠心紡糸繊維の特徴でもある涙型の構造が, 繊維の先端に見られた。

遠心紡糸では, まず試料が溶融し, 細孔を通過してメッシュの外へ少しずつ試料の溶融部分が押し出され, ある一定の大きさになったところで遠心力によって紡糸

される。紡糸されると、メッシュ孔を通過する原料の供給が不足し、繊維径が細くなって最終的に切断する。つまり、繊維は連続せず、径も一定になりにくい。一方でメッシュ径よりも十分に細い繊維を紡糸する事が可能である。

Fig. 3-22 にそれぞれの回転数において得られた繊維の直径に関するヒストグラムを示す。また、対照試料として熔融紡糸繊維のヒストグラムについても同時に示した。回転数が上がるほど繊維径分布が小さくなると予測されるが、実際には3000rpmの回転数で調製した繊維がもっとも小さな系を示す結果となった。これは、観察したサンプル数が少なかったことが考えられる。

Fig. 3-23 に回転速度に対する平均紡糸繊維径をプロットしたグラフを示す。ここで、対照試料である熔融紡糸繊維の繊維径を0 rpm にプロットした。回転数が増加するほど平均繊維径は減少する傾向が見られた。

3.4.2 xPMAA1CS (x=5, 7.5, 10) 粒子と紡糸繊維

Fig. 3-24~28 に、xPMAA1CS (x=5, 7.5, 10) 粒子と得られた紡糸繊維の結果を示す。

- ・5PMAA1CS 粒子の粒径は 80~200 nm であった。この粒子は~290 , 5000 rpm の範囲で紡糸できなかった (Fig. 3-24)。
- ・7.5PMAA1CS 粒子の粒径は 100~200 nm であった (Fig. 3-25) 。この粒子を 260 , 5000 rpm で遠心紡糸して得られた繊維の直径はおよそ 10 μm であった。また、遠心紡糸繊維の特徴である直径が 100 μm 程度の涙型の粒子も存在した。(Fig. 3-26)。
- ・10PMAA1CS 粒子の粒径は 70~150 nm であった (Fig. 3-27) 。この粒子を 260 , 5000 rpm で遠心紡糸して得られた繊維の直径は全体的に 7.5 mol% のそれよりも若干小さく、涙型の粒子も小さかった。紡糸時に突出部分が小さい状態でも遠心力が大きければ紡糸されると考えられた (Fig. 3-28)。

以上のことから、高速遠心紡糸は連続熔融紡糸に比べて、低い温度で紡糸を行うことが可能であることがわかった。また、遠心紡糸時の回転速度に関して、速度が上昇するほど細い繊維になる傾向が見られた。これは、より強い遠心力が熔融した試料に作用したために起こった結果であると考えられた。

15 mol% 以上のコポリマー割合を持つ PAN コポリマーの重合はうまくいかず、調製が困難であった。そして、コポリマーの割合が低い場合は紡糸性が悪く、ちょうど Fig. 3-29 のように、紡糸性に対して PAN コポリマーの最適な範囲が存在する。

第2章で、コポリマーの割合が増加するとコアシェル粒子の熱的安定性が減少すると結論付けた。ここで、第3章の結果を合わせると Fig. 3-30 で示すように、コポリマーの割合が低い場合、ポリマー粒子の熱的安定性は高いが、紡糸性は低く、

一方、高い場合は、紡糸性はよいが、熱的安定性は低いことがわかった。これより、ポリマーブレンドの構造を壊すことなく紡糸するには、温度とポリマー組成の二つのパラメーターが重要であることがわかった。

3.5 結論

本章においては、迅速な紡糸を行うため、メッシュヒーターを備え付けた高速遠心紡糸装置を開発した。新規に作成した装置であることからはじめに装置特性について検討を行った。具体的には、回転速度を変化させてナイロン粒子を遠心紡糸し、得られた繊維の直径に対して相関関係があるか検討を行った。また、対照試料として、従来法の連続溶融紡糸装置を用いてナイロン粒子を紡糸し遠心紡糸繊維との比較を行った。その結果、遠心紡糸繊維は溶融紡糸繊維に比べて細く、そして、回転速度の上昇に伴い細い繊維になる傾向が明らかになった。

次に、遠心紡糸装置を用いて、炭素前駆体シェルポリマーのコポリマー成分の割合に対する紡糸性の検討を行うため、メタクリル酸の割合が 5, 7.5, 10mol% であるポリアクリロニトリル共重合体を調製し、回転速度 5000 rpm, 温度~290 の範囲で遠心紡糸を行った。その結果、メタクリル酸の割合が高くなるにつれて紡糸性が向上することが明らかになった。

以上より、メッシュヒーターを備え付けた高速回転可能な遠心紡糸装置を作成し、正常に紡糸を行うことができた。そして、シェルを構成するポリアクリロニトリルポリマーに添加するアクリル酸を、適当な量に選択することで、コアシェル構造の紡糸を行うことができ、ポリマーブレンド法によるカーボンナノチューブを調製することが可能になることを示すことができた。

参考文献

- 1) 山田政孝, 横山秀樹, 多田正, JFE技報, 19 (2008) 38.
- 2) 山本将浩, 中間発表 (2003)

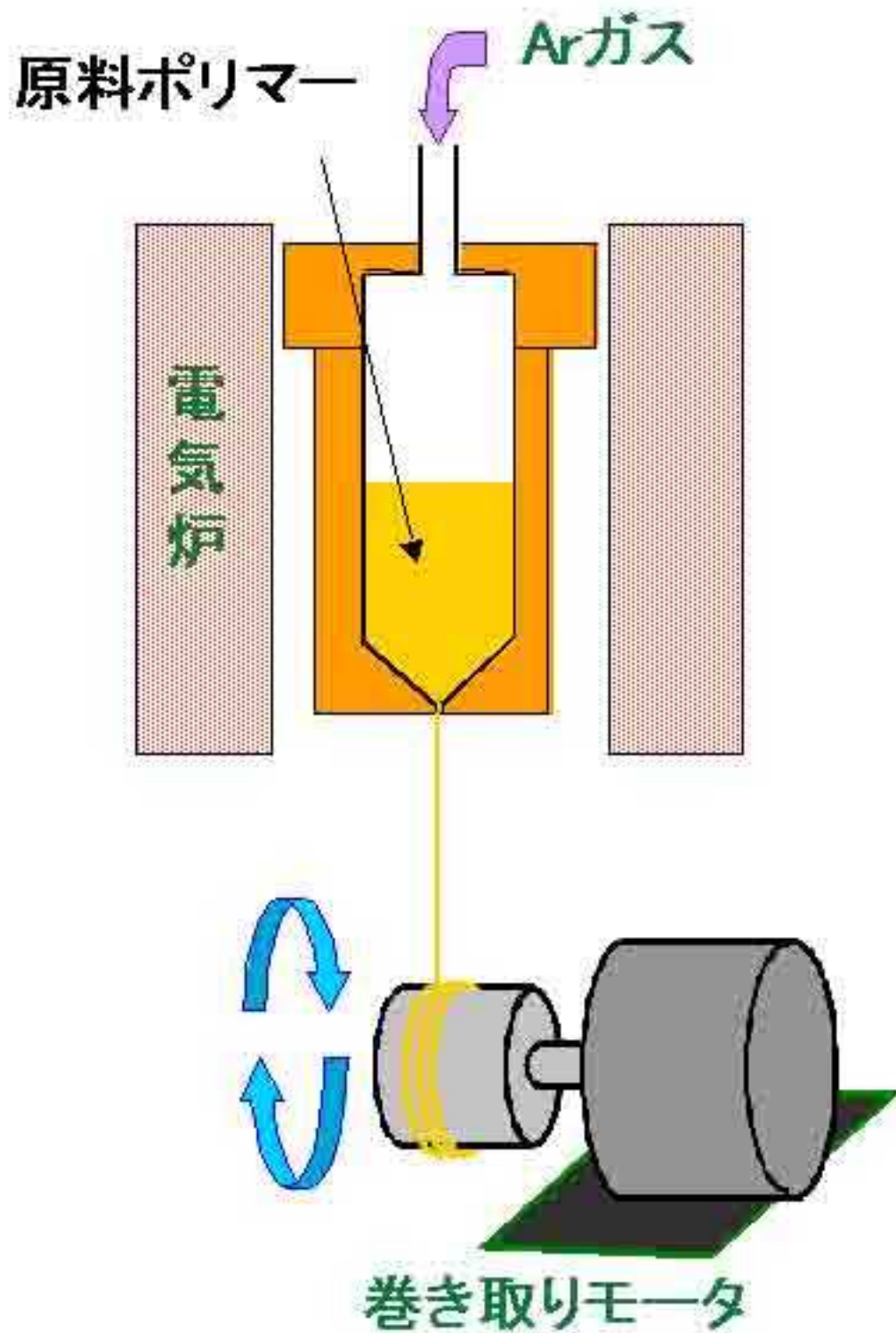


Fig. 3-1 連続溶融紡糸装置

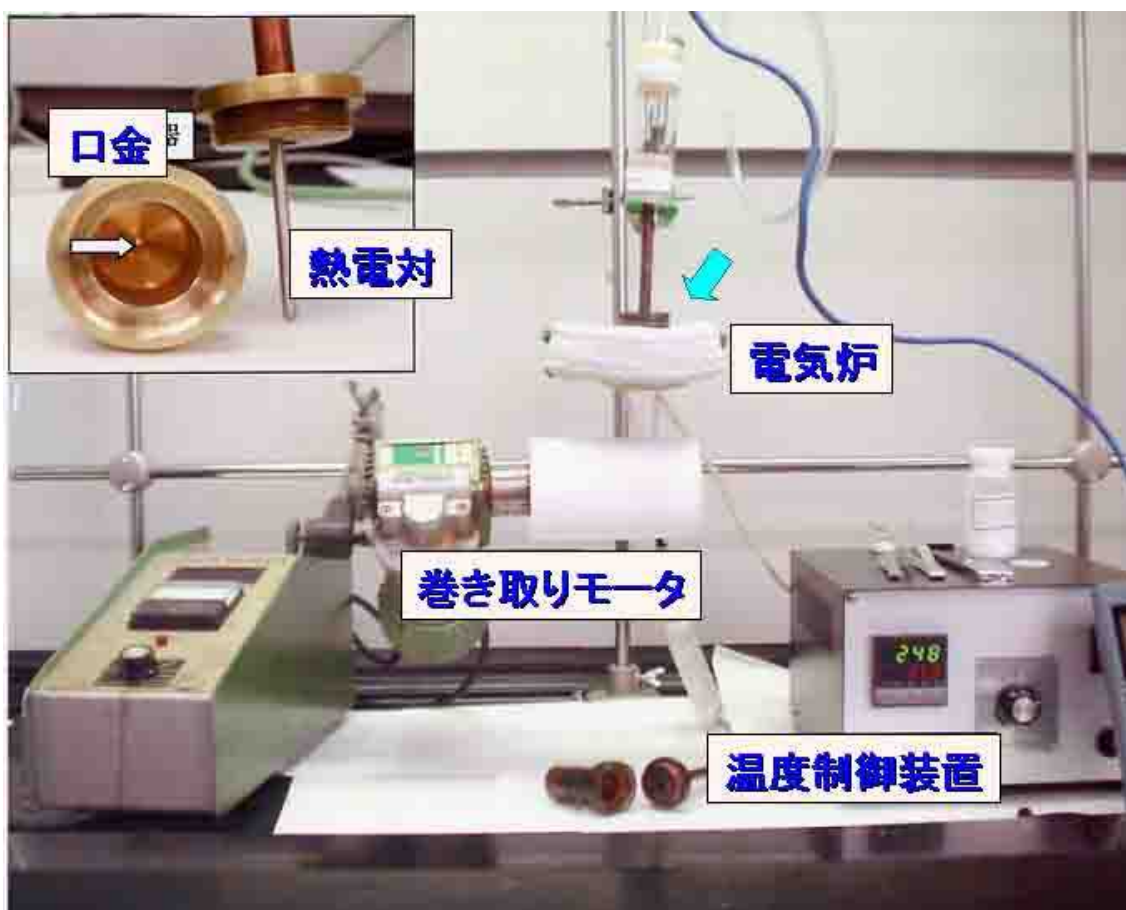


Fig.3-2 連続溶融紡糸装置全体写真

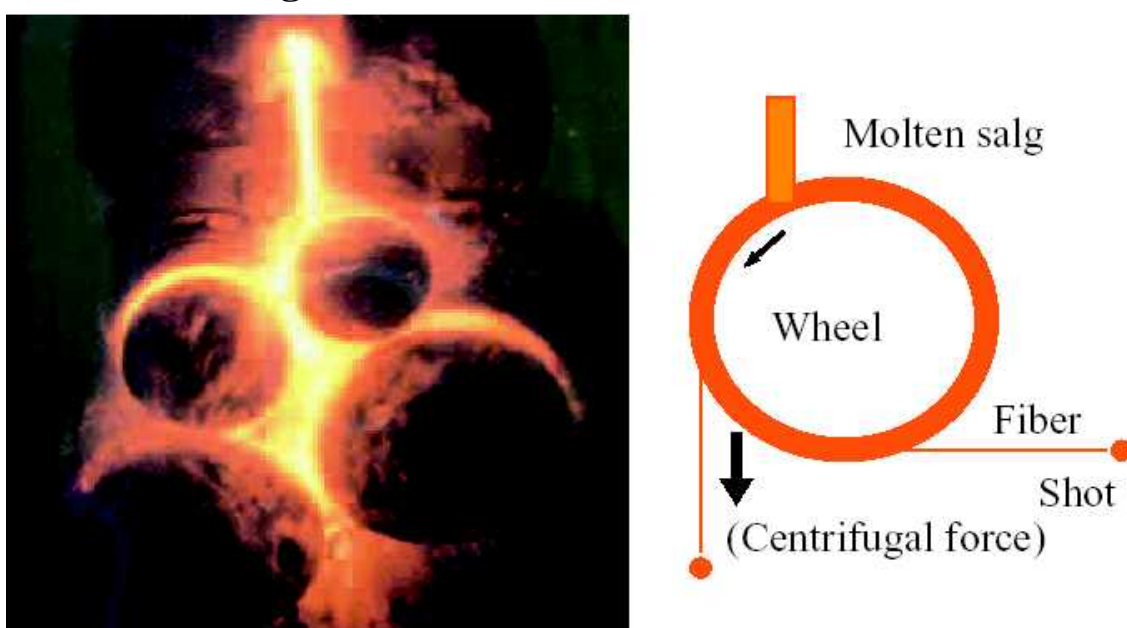


Fig.3-3 ロックウール製造法模式図¹⁾

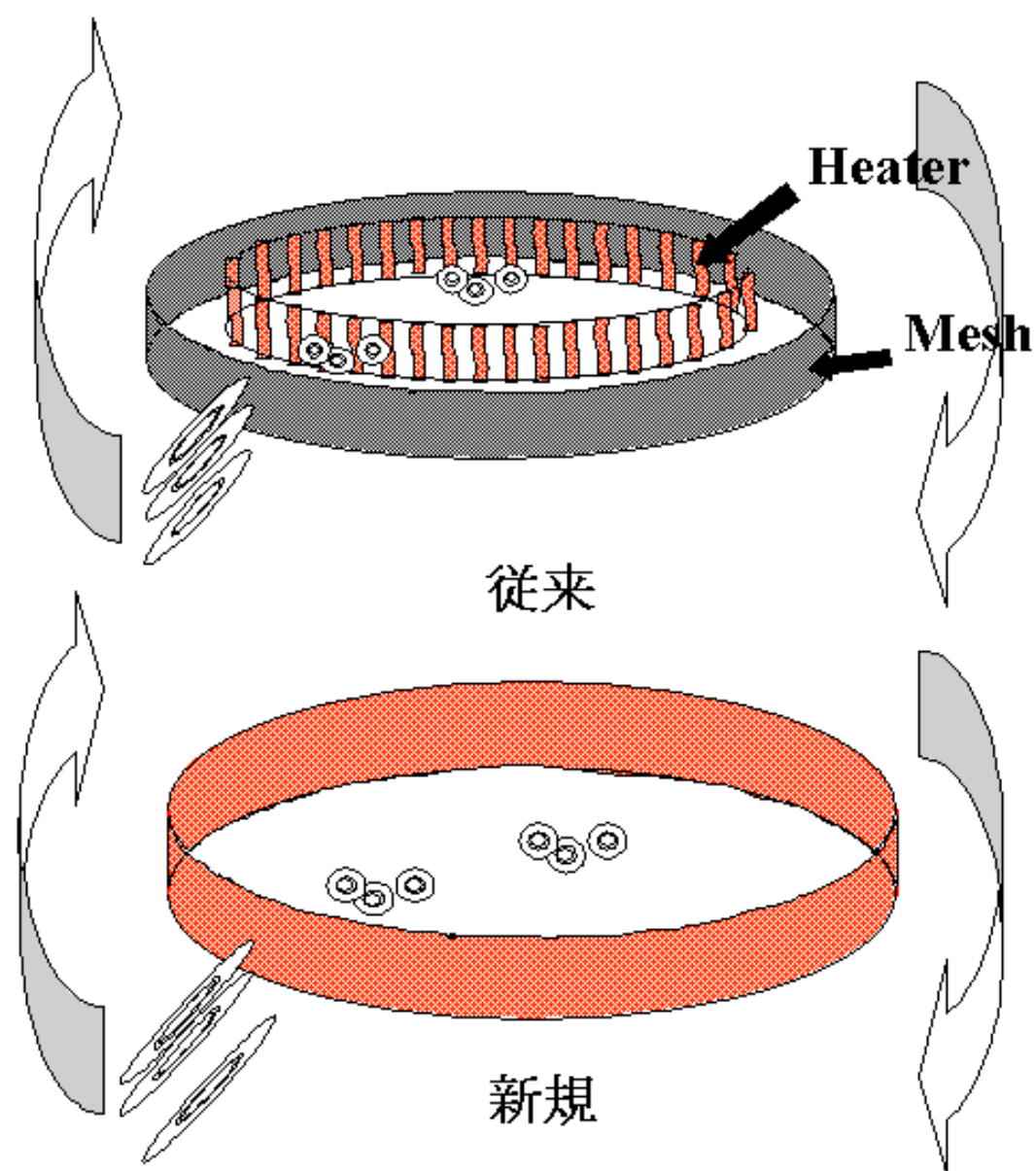


Fig. 3-4 メッシュヒーター

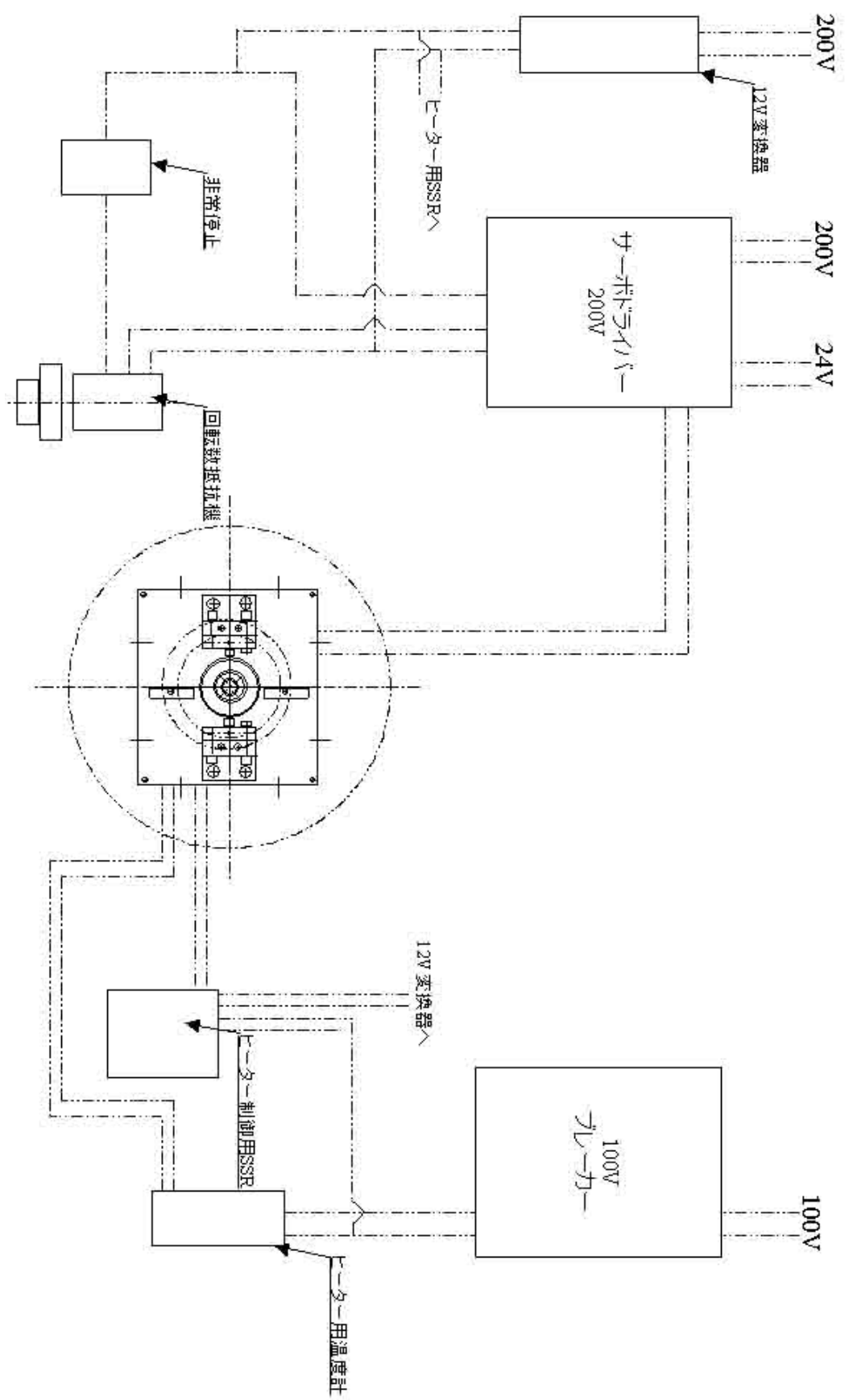


Fig. 3-5 遠心紡糸装置ブロックダイヤグラム



Fig. 3-6 遠心紡糸装置全体写真



Fig. 3-7 遠心紡糸装置制御板



Fig. 3-8 遠心紡糸装置全体写真

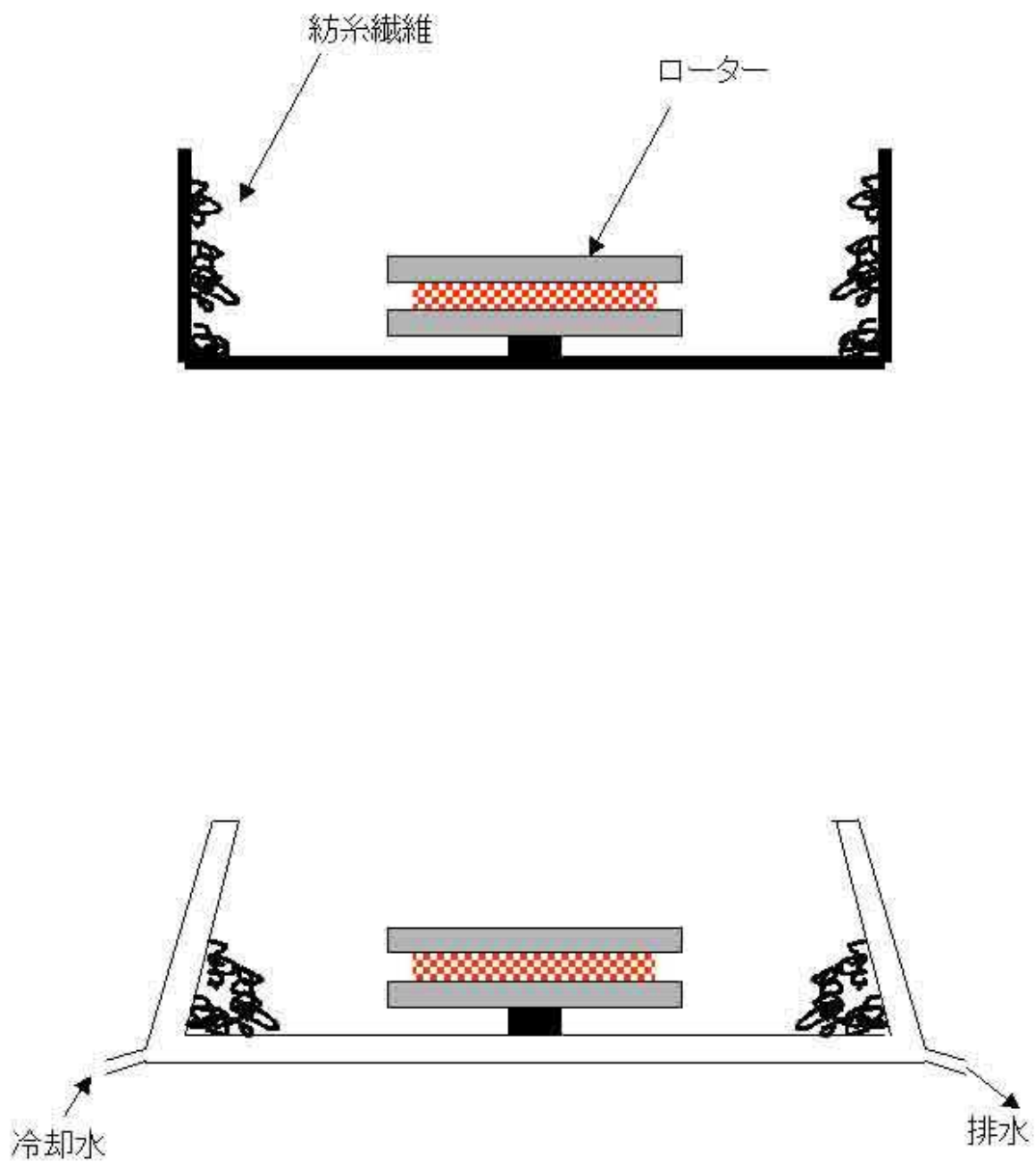


Fig. 3-9 纖維回收受け皿模式図（上段：旧式，下段：水冷式）



Fig. 3-10 メッシュヒーター



Fig. 3-11 ローター



Fig. 3-12 遠心紡糸ローター側面写真

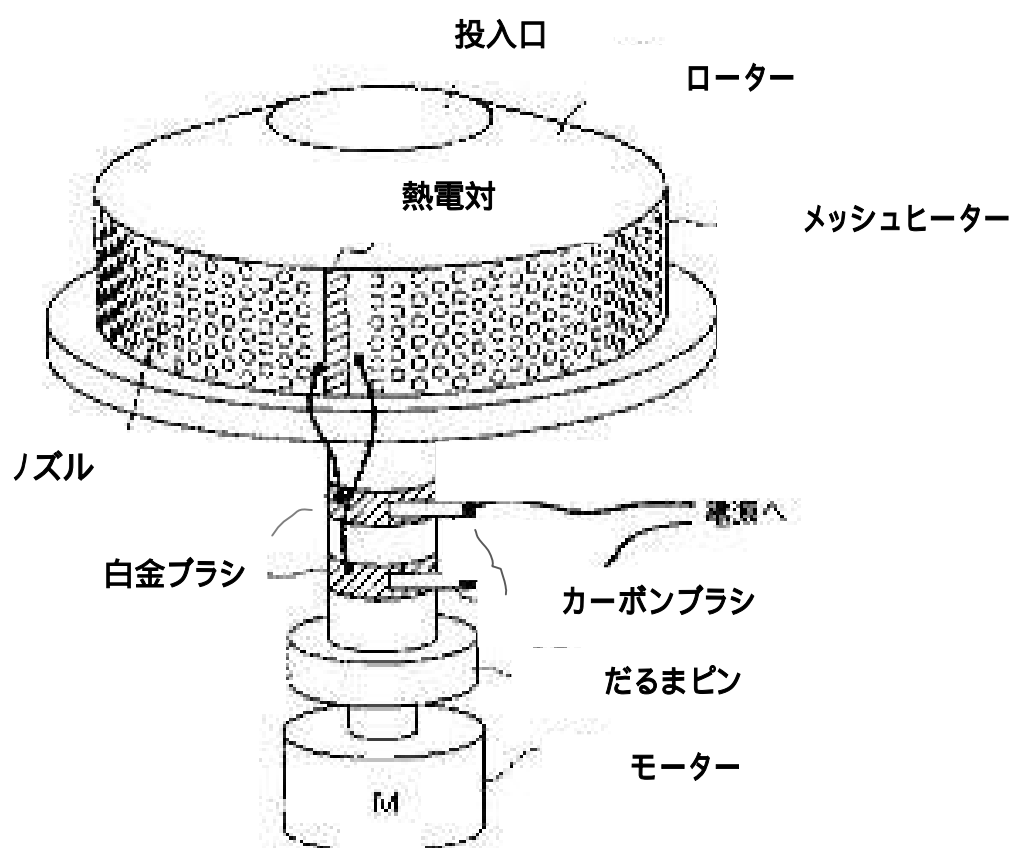


Fig. 3-13 遠心紡糸装置内部模式図

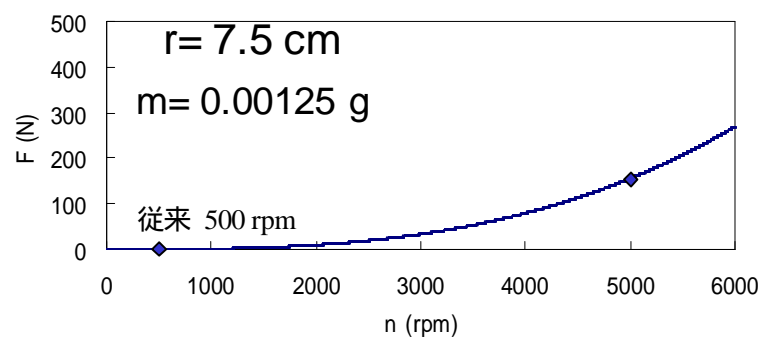


Fig. 3-14 遠心紡糸装置の回転速度と遠心力の関係

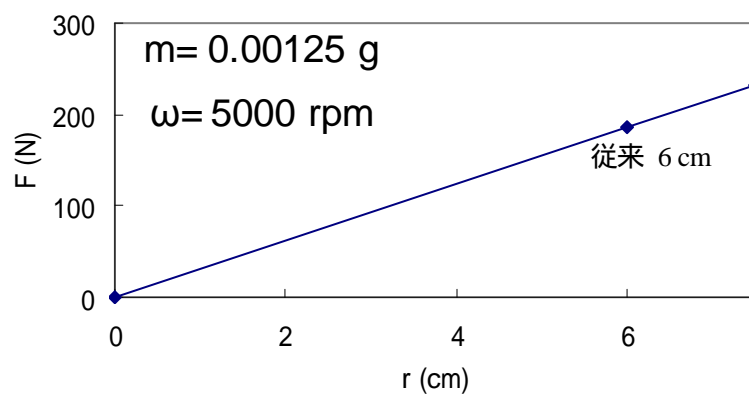


Fig. 3-15 遠心紡糸装置のローターの半径と遠心力の関係

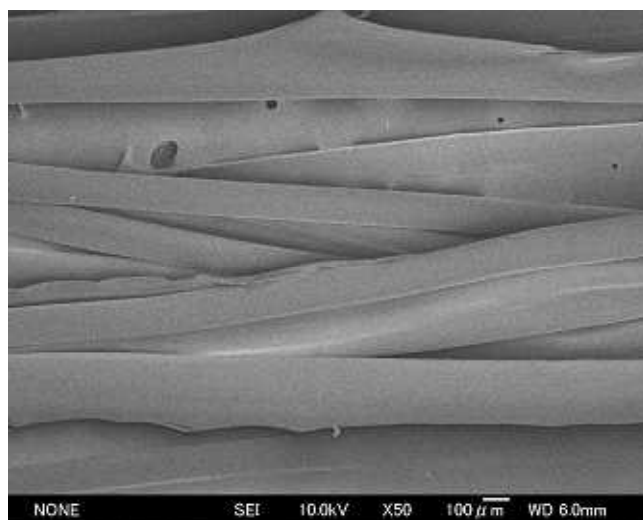


Fig. 3-16 ナイロン熔融紡糸繊維

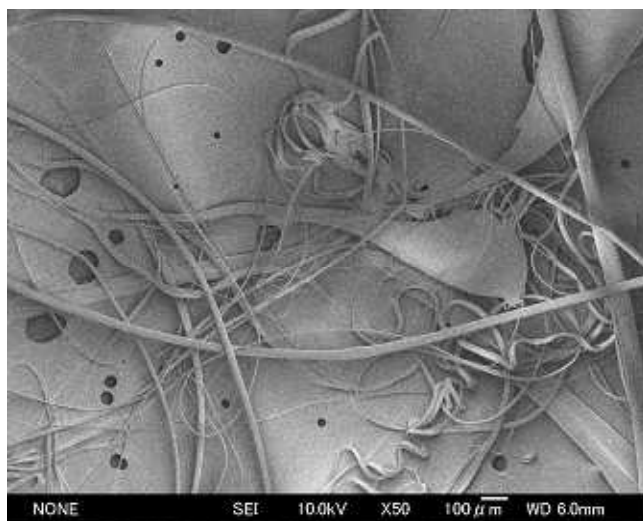


Fig. 3-17 ナイロン 1000 rpm 遠心紡糸繊維

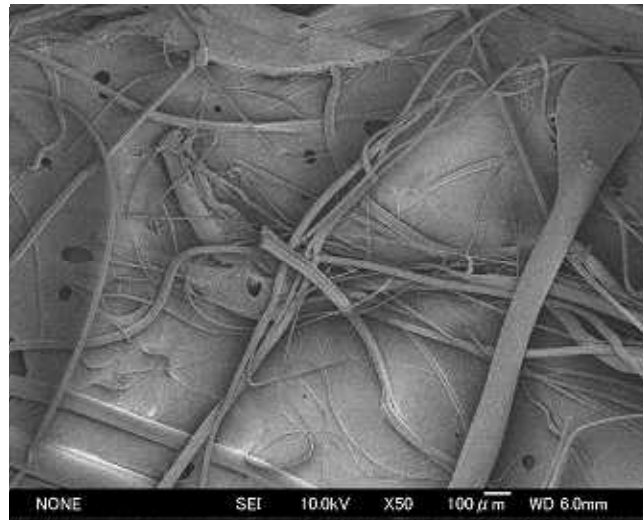


Fig. 3-18 ナイロン 2000 rpm 遠心紡糸繊維

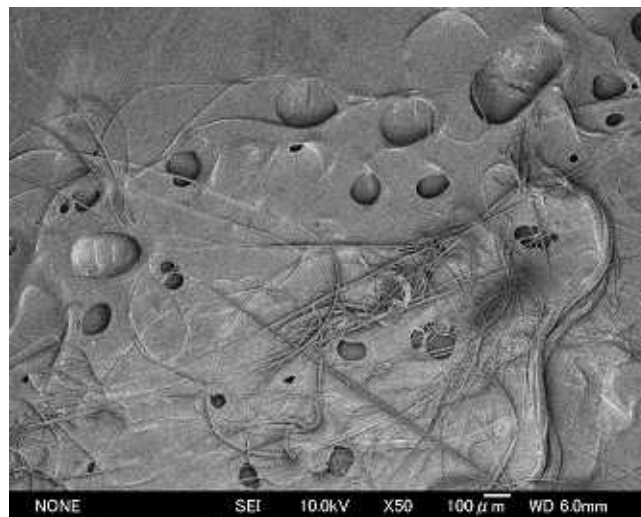


Fig. 3-19 ナイロン 3000 rpm 遠心紡糸繊維

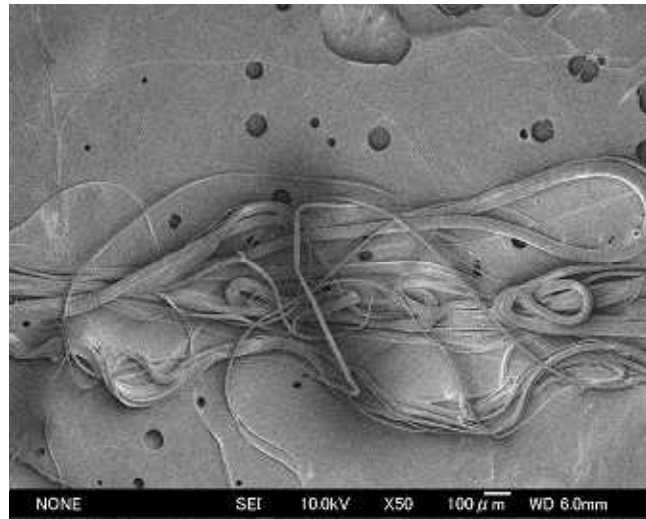


Fig. 3-20 ナイロン 4000 rpm 遠心紡糸繊維

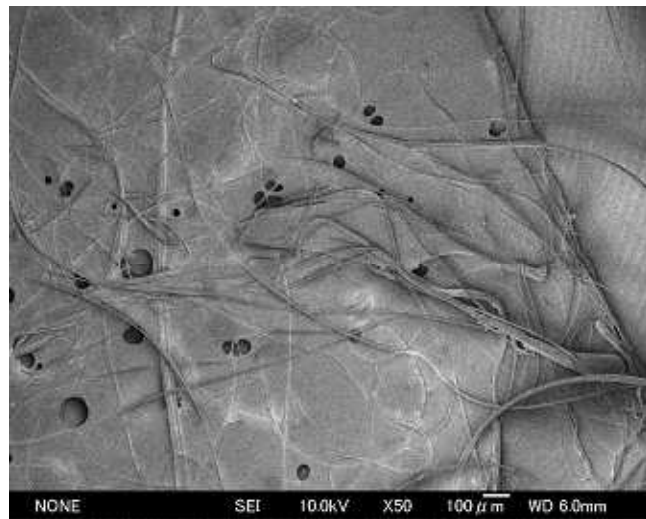


Fig. 3-21 ナイロン 5000 rpm 遠心紡糸繊維

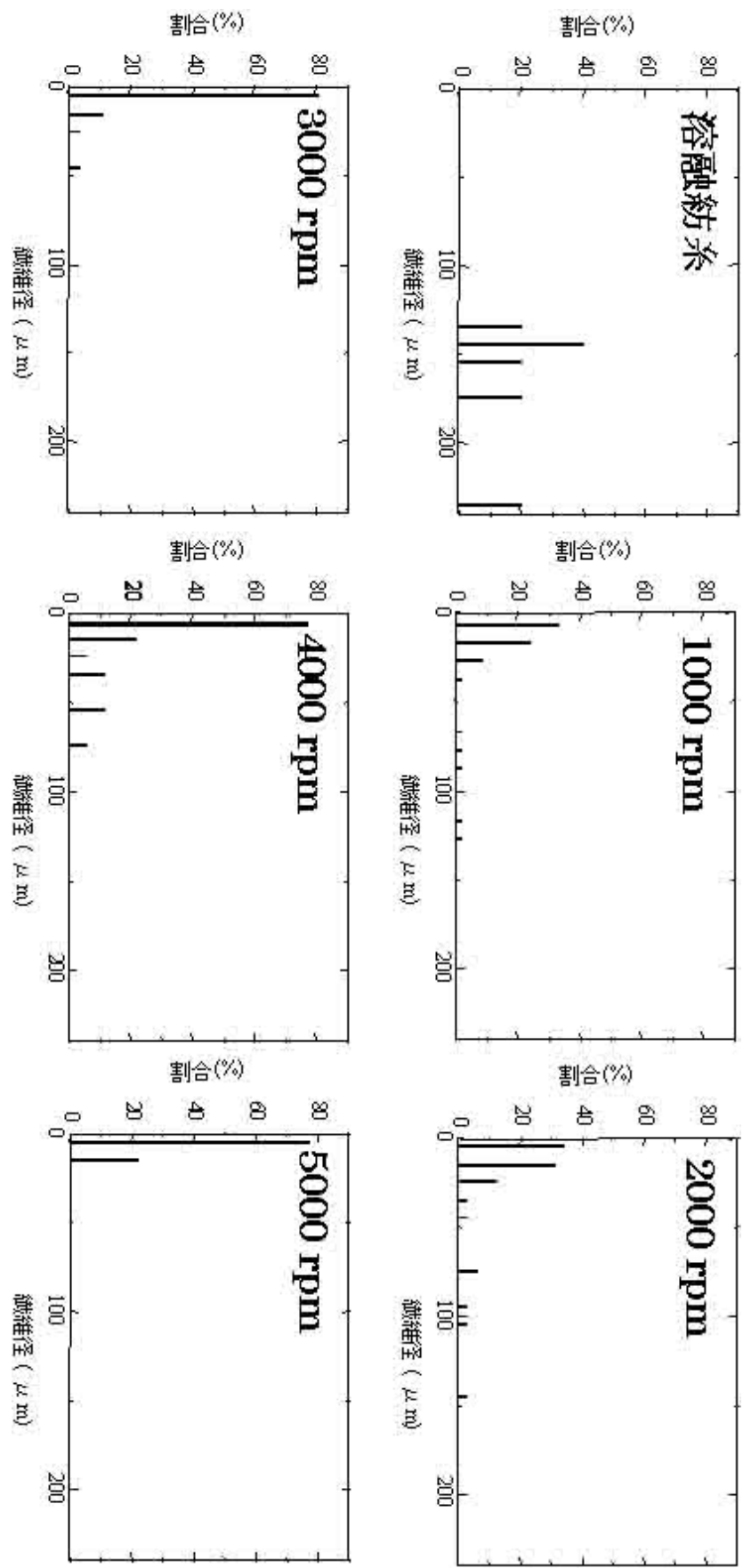


Fig. 3-22 遠心紡糸で得られたナイロン繊維の回転数に対する繊維径分布

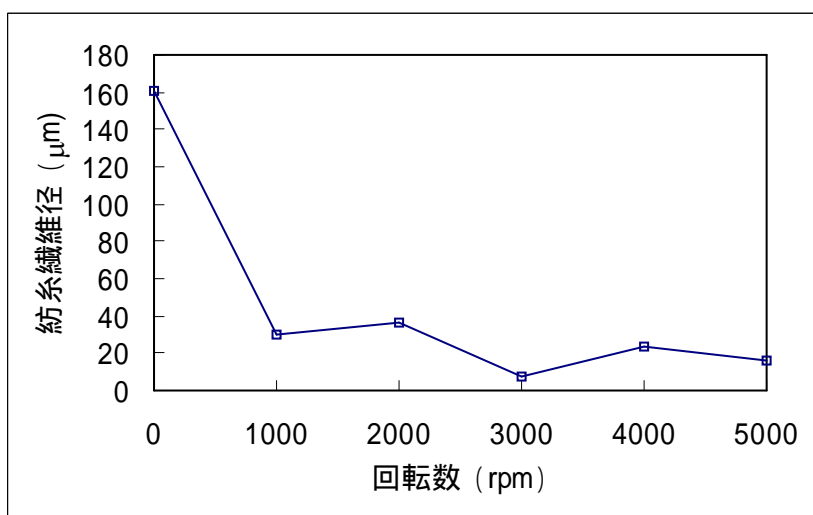


Fig. 3-23 回転速度と紡糸繊維径の関係

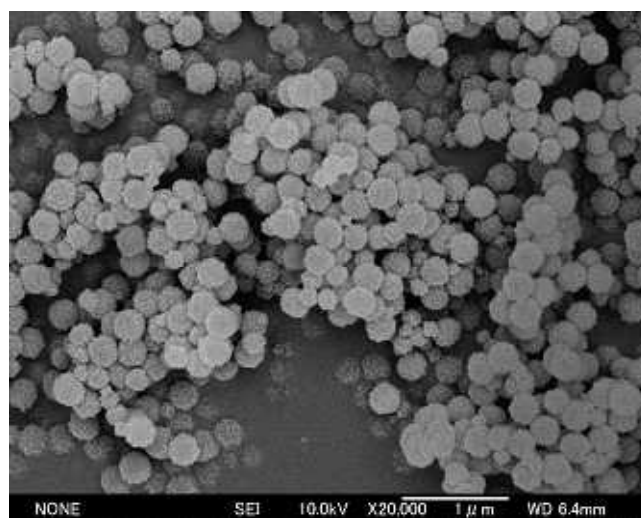


Fig. 3-24 5PMAA1CS 粒子

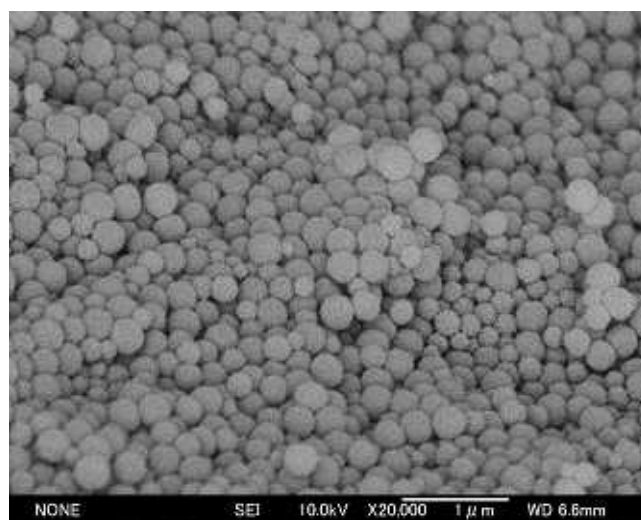


Fig. 3-25 7.5PMAA1CS 粒子



Fig. 3-26 7.5PMAA1CS 遠心紡糸纖維

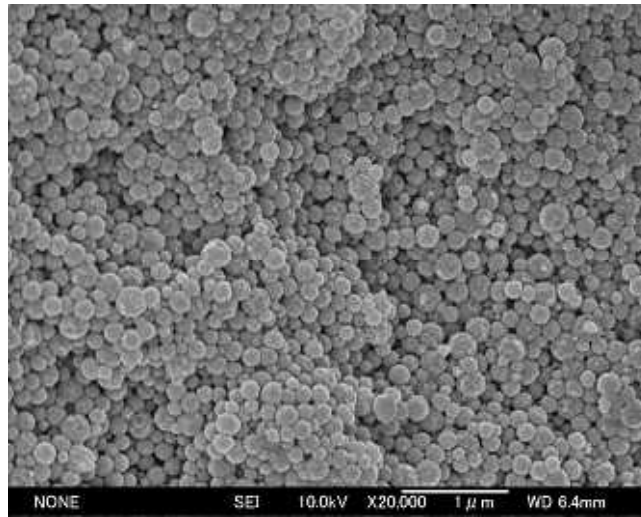
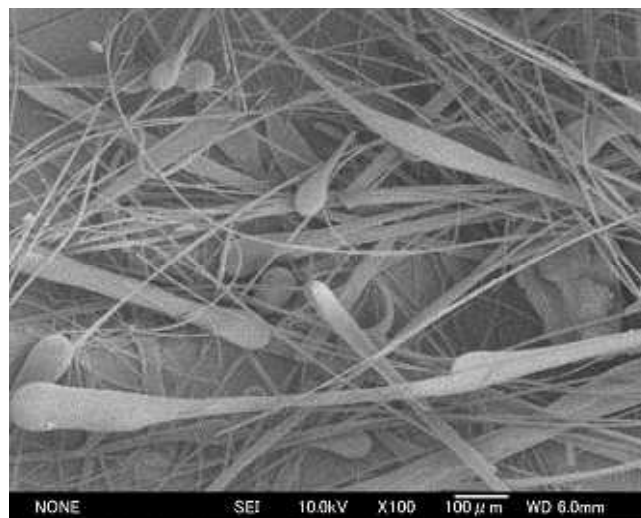


Fig. 3-27 10PMAA1CS 粒子



Fig, 3-28 10PMAA1CS 遠心紡糸纖維

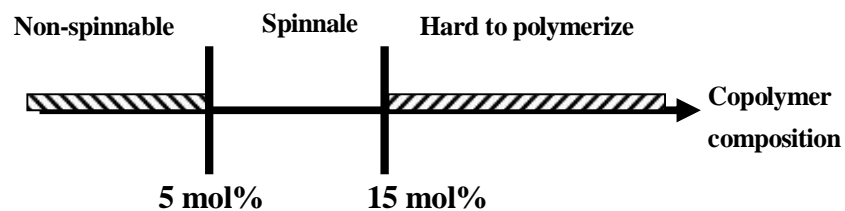


Fig. 3-29 コポリマーの割合と紡糸性

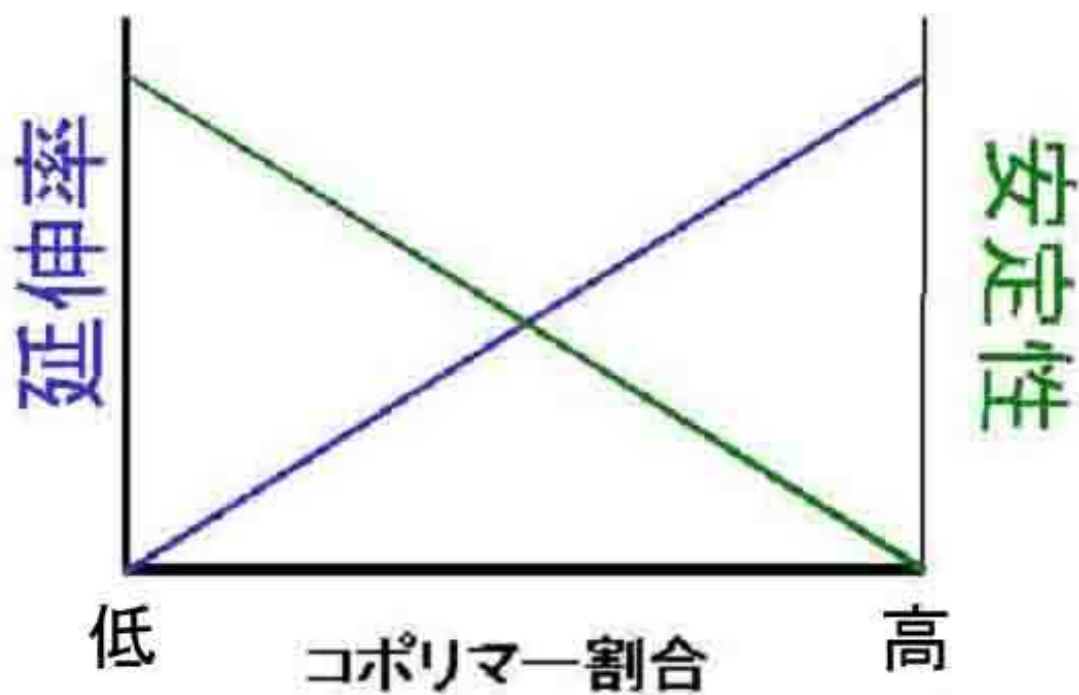


Fig. 3-30 PAN コポリマー中のコポリマー割合に対する
延伸率，および，熱的安定性の関係

第4章 コアシェル粒子の不融化法，および，炭素化法の検討

4.1 はじめに

前章では紡糸部分のメッシュとヒーターが一体型である特徴を持つ高速遠心紡糸装置を開発した。そして，遠心力でもって試料の迅速かつ比較的低温での紡糸を行った。本章では，低収率の原因として考えられる，不融化と炭素化について検討を行った。

第1章でも触れたが，不融化とは炭素化時の熱による形状の崩壊を，酸化性雰囲気下で前処理して架橋反応を行い，形状の崩壊を防ぐ方法である。PAN は炭素繊維の原料として早くから工業化され，現在でも広く用いられている。そのため PAN の不融化の研究例については多い¹⁾。一般的に不融化を促進させるための共重合成分として，数%のイタクリル酸，イタコン酸やアクリル酸エステルを使うことが多い。Gupta らは PAN とメタクリル酸の共重合体について，メタクリル酸の割合を 0.99~3.35mol% 間での値で変化させたときの不融化挙動について，メタクリル酸の割合がおおよそ 2mol% のコポリマーが不融化に適していると報告している²⁾。

本研究の目的は用いた試料の不融化と，その後続く炭素化方法が適切であるかどうかを検証することである。

PAN の不融化を促進させるため，コポリマーに PMAA を用いており，ここでは，コポリマー割合が 4 mol% である単体粒子を用い検討を行った。また，不融化時の雰囲気について，通常は空気中で行うのが一般的であるが，異なる雰囲気のオゾンでの不融化についても検討を行った。

さらに，第2章で熱処理時に構造が崩壊した，7.5PMAA3CS 粒子を不融化，炭素化することで，不融化，および，炭素化過程において構造が崩壊せずにポリマーブレンド法のスキーム通りにカーボンバルーンが調製できるかを検討した。

4.2 実験

4.2.1 PAN-co-4 mol%PMAA 粒子の合成

炭素前駆体ポリマーである PAN-co-4 mol%PMAA （以下，4PMAA1CS）粒子を前章の 3.3.2 の方法に準じ，PMAA コポリマーの割合が 4 mol% となるように調製した。

4.2.2 4PMAA1CS 粒子の PMMA による被覆

4.2.1 で得た 4PMAA1CS 粒子の懸濁液 45 g (コア固体分 1.8 g) と，KPS 0.1 g を溶解した蒸留水 130 g をフラスコに入れ，撹拌 (75 rpm) しながら 20 分間窒素ガスを

流してフラスコ内を置換した。ついで恒温槽を 65 に昇温した後、攪拌速度を 300 rpm とし、MAA モノマー 1.9 g をシリンジで 0.2 ml / min の速度で滴下した。滴下終了後から 2 時間重合を続けて粒子の表面に PMMA を重合により被覆することで、PMMA で被覆した二層コアシェル粒子を調製した。

4.2.3 コアシェルポリマー粒子の調製

PMAA コポリマーの割合が 7.5mol% である 7.5PMAA3CS 粒子を 2.2.2 の方法に準じて調製した。

4.2.4 不融化 (空気・オゾン)

4.2.2 で得られた二層粒子、および、4.2.3 で得られた三層コアシェル粒子を不融化処理した。試料をステンレスメッシュで作製したボート上に乗せ、横型管状炉 (石塚電気製作所 (株) 製) 中で、二層粒子は乾燥空気またはオゾン流通下、三層粒子は乾燥空気流通下で Table 4-1 に示した温度プログラムに従い不融化処理を行った。

Table 4-1 不融化条件

雰囲気	air or O ₃ (0.1 ml/min)	
プログラム	0-150	5 /min
	150-220	1 /min
	220	3 h hold

4.2.5 炭素化

不融化処理した試料をグラッシーカーボンの筒に入れ横型管状炉 (石塚電気製作所 (株) 製) を用いて、窒素雰囲気下、Table 4-2 に示した温度プログラムに従い 1000 , 10 min 炭素化を行った。

Table 4-2 炭素化条件

雰囲気	N ₂ (0.1 ml/min)	
プログラム	0-1000	5 /min
	1000	10 min hold

4.3 キャラクターゼーション

4.3.1 FE-SEM 観察

調製したポリマー粒子、および、炭素化物の形状を調べるため、FE-SEM 観察を行った。観察用試料の調製は第 3 章で記述した方法に準じた。

4.3.2 熱重量減少(Thermo Gravimetry : TG)測定

未処理試料、および、空気不融化、オゾン不融化処理した試料を白金パンにいれ、RIGAKU Thermo plus TG8120 を用い、400 ml/min の N₂ 流通下、30 /min の速度で

1000 まで加熱し熱重量曲線を得た。

4.3.3 フーリエ変換赤外分光(Fourier Transform Infrared spectroscopy FT-IR)測定

不融化進行程度の指標を官能基から得るために，フーリエ変換赤外分光装置 Avatar360（サーモニコレー・ジャパン（株）製）を用いて FT-IR 測定を行った。KBr 錠剤法を用い，未処理試料，および，空気不融化，オゾン不融化処理した試料について，それぞれの試料と臭化カリウム (KBr) 粉末 (< 45 μm) を重量比 1:60 の割合で混合し，これを錠剤成型器によってペレット状にして測定試料とした。

4.3.4 TEM 観察

炭素化後の試料の微細構造を，TEM を用いて観察した。試料をメノウ乳鉢で粉砕し，メタノールを入れて超音波洗浄器で分散させた。ついでフィンピペットを用いて溶液 2 μl をマイクログリッドに滴下し，自然乾燥させて観察用試料を調製した。

4.4 結果と考察

4.4.1 原料粒子の形状

Fig. 4-1 に 4PMAA1CS 粒子を，そして Fig. 4-2 に二層コアシェル粒子の FE-SEM 写真を示す。PAN コポリマー粒子の直径は 100~200 nm であり，PMMA で被覆した二層コアシェル粒子の直径は被覆前よりも大きなものになっているか判断できなかった。そのため，レーザー散乱法を用いて粒子径の測定を行う必要がある。

4.4.2 不融化前後の TG 曲線の検討

4PMAA1CS 粒子の空気不融化試料，オゾン不融化試料，未処理試料の TG 測定を行った。その結果を Fig. 4-3 に示す。1000 熱処理時において，二つの不融化試料は原料試料に比べて 10 %の重量増加が見られた。この炭素化収率の向上²⁾は，不融化により架橋反応が進行した結果であると考えることができる。

4.4.3 不融化前後の FT-IR スペクトルの検討

Fig. 4-4 に未処理試料，および，2 種類の不融化試料の FT-IR スペクトルを示す。PAN の不融化機構³⁾を Fig. 4-5 に示す。空气中 200~300 の加熱により，C N 基に含酸素官能基が導入される。これを起点として三重結合の開裂により環化反応が起こり，不融化反応が進行する⁴⁾。この機構に基づけば，C N 基が減少し，代わりに C=C，C=N 結合が形成され，これは赤外吸収で検出できる。そこで，C N 結

合の吸収強度が不融化の進行を示すパラメーターになると考えられる。Fig 4-4 に 4PMAA1CS の不融化試料の不融化処理に伴うスペクトルの変化を示す。2200 cm^{-1} の C—N 伸縮振動強度が低下しており、架橋の進行していることがわかる。このように、Table 4-1 の 220℃、3 h 保持、という条件で不融化が進行したということがわかった。

4.4.4 炭素化試料の形状

Fig. 4-6~8 はそれぞれ、4PMAA1CS 空気不融化試料、オゾン不融化試料、7.5PMAA3CS 空気不融化試料の炭素化物の FE-SEM 観察結果である。オゾン不融化試料について、一部に融着した箇所も見られた。不融化時の発熱により粒子が融着、合体してしまったことが考えられる。4PMAA1CS、および、7.5PMAA3CS の空気不融化試料では観察結果から、粒子の形状が維持されていたため、不融化が進行していたと考えられる。

三層コアシェル粒子炭素化後に得られた中空のバルーン状化合物を内部観察した結果を Fig. 4-9 に示す。このように炭素化後に直径 200 nm 程度の中空構造が観察されていたことから、ポリマーブレンド法のスキーム通りに炭素化が行えたことがわかった。また、粒子の融着や崩壊が起きていないことから、Table 4-1 の不融化、および、Table 4-2 の炭素化の条件で適切であったと考えられる。

第 2 章でコアシェル粒子が加熱とともに崩壊したのに対し、今回不融化、炭素化後に崩壊しなかったのは、昇温速度に起因すると考えられる。前者の場合急激に加熱したため、試料が軟化溶融しコアシェル構造が崩壊した。一方で、後者の場合は昇温を徐々に行い架橋させることで、熱に対して崩壊しない構造へと変化したと考えられる。ピッチや PAN の不融化では、徐々に温度を上げて分子量を上昇させて、熱に対して軟化しないように工夫されている⁵⁾。

このことからコアシェル粒子の崩壊は不融化過程ではなく、紡糸時に起きていることが推定される。

4.5 結論

本章においては、ポリマーブレンド法によるカーボンナノチューブが低い収率しか与えない原因の一つである、不融化処理、および、その後に続く炭素化処理について検討を行った。4mol% のメタクリル酸割合のポリアクリロニトリルコポリマー粒子、および、第 2 章において加熱とともにコアシェル構造が崩壊してしまった、7.5mol% のメタクリル酸割合のポリアクリロニトリルシェルを有する、三層コアシェル粒子を調製した。そして、従来通りの空気での不融化条件を用いて不融化処理

を行い、次いで、炭素化処理を行った。また、不融化を促進させるため、酸化力の強いオゾンを用いても不融化を行い同様に炭素化を行った。その結果、空気不融化試料は炭素化後にも粒子、および、バルーンの形状が維持されたことが明らかとなった。一方、オゾン不融化試料は炭素化後粒子間に一部融着が見られたことから、不融化の雰囲気としては相応しくないことが明らかとなった。

以上より、不融化は空気流通下で行うことが適切であることを示すことができた。また、コアシェル粒子の崩壊は不融化過程ではなく、紡糸時に起きていることが推定された。

参考文献

- 1) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田滋 共著, 炭素繊維, 近代編集者 (1983)
- 2) A. K. Gupta, D. K. Pailwal, P. Bajaj, *J. Appl. Polym. Sci.* **59** (1996) 1819.
- 3) 大谷杉郎, 真田雄三, 炭素化学の基礎, オーム社 (1980)
- 4) 伊与田正彦, 榎敏明, 玉浦裕, 炭素の辞典, 朝倉書店 (2007)
- 5) L. H. Peebles, *Carbon Fibers* (1995) CRC Press.

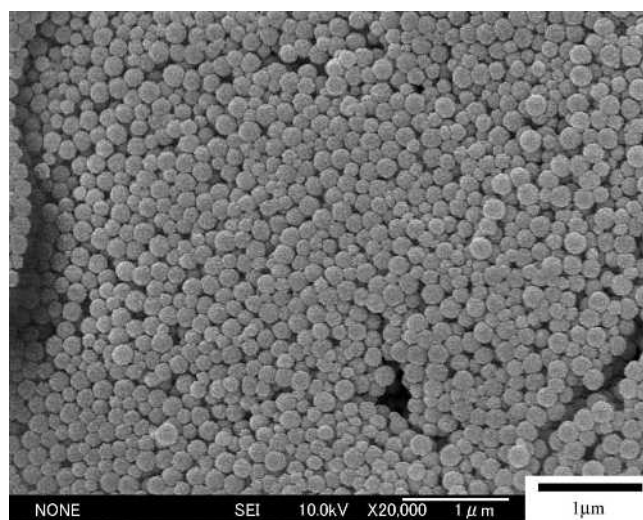


Fig. 4-1 PAN-co-4mol%PMAA 粒子

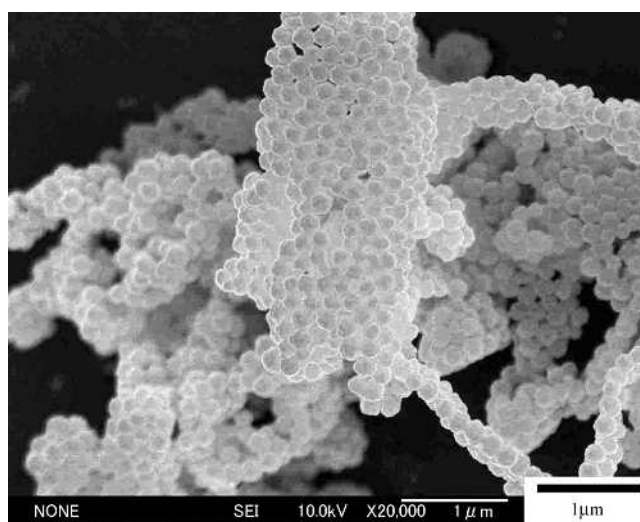
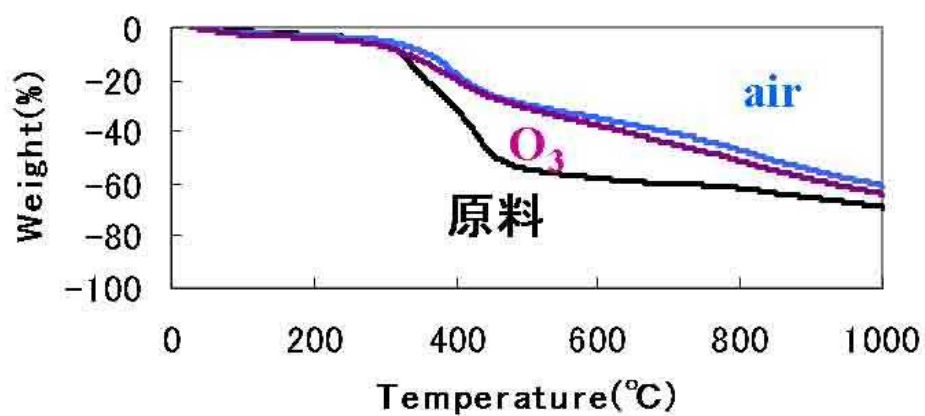
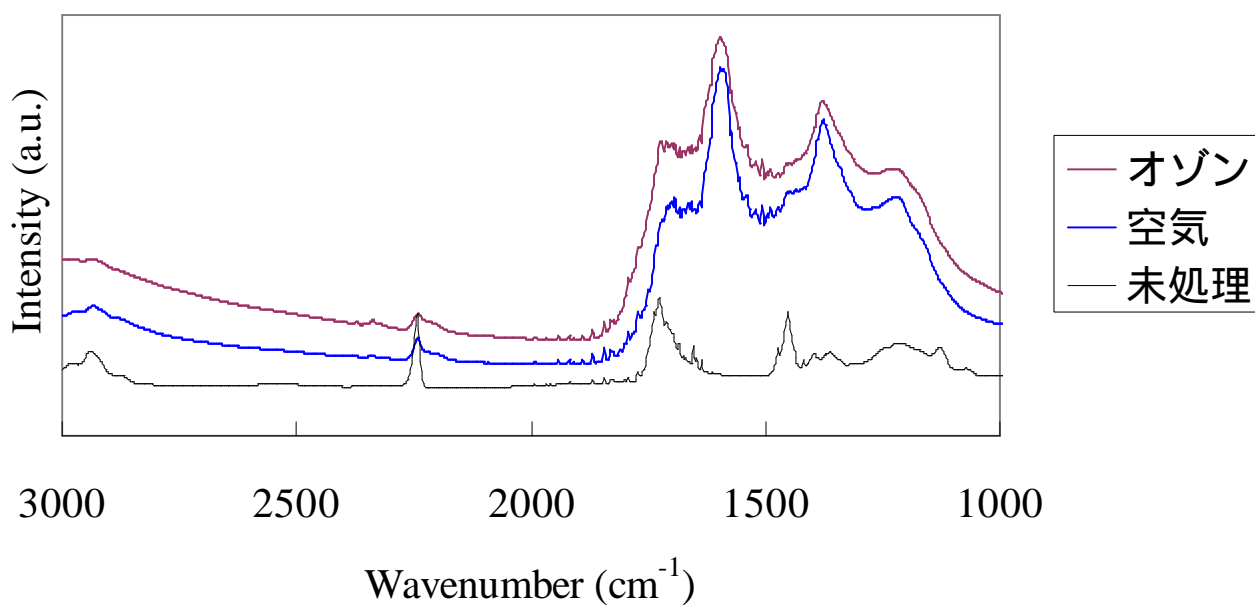


Fig. 4-2 二層コアシェル粒子



N₂ 400ml/min
30°C/min

**Fig. 4-3 4PMAA1CS 未処理粒子および不融化
(空気・オゾン) 粒子の TG 曲線の比較**



**Fig. 4-4 4PMAA1CS 未処理粒子及び不融化 (空気・オゾン)
粒子の FT-IR スペクトルの比較**

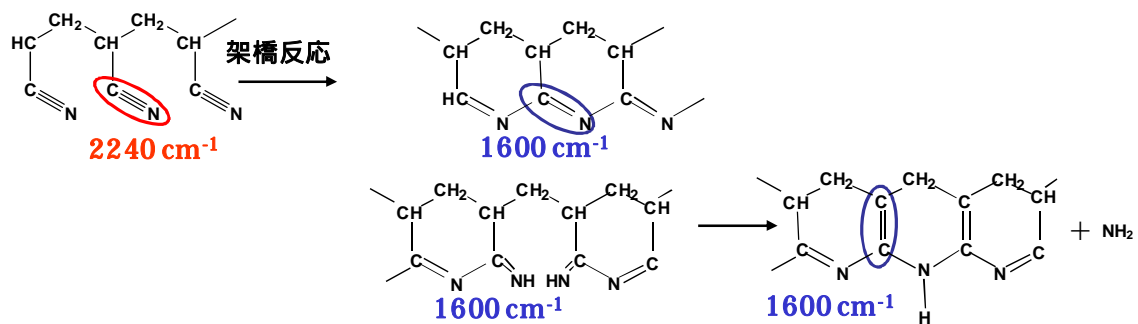


Fig. 4-5 PAN の不融化機構³⁾

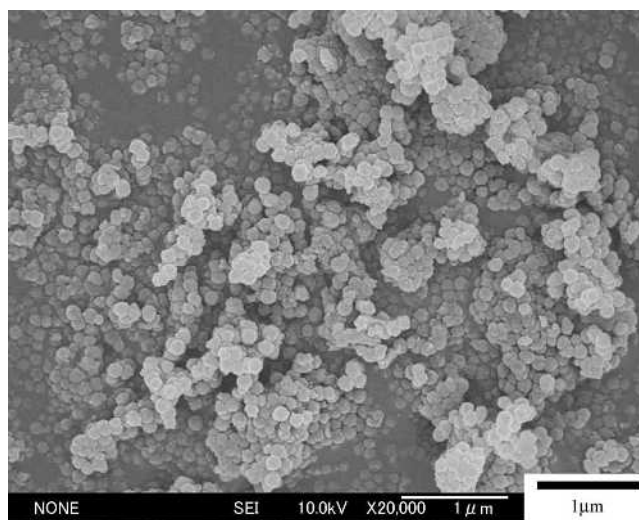


Fig. 4-6 空気不融化した二層コアシェル粒子炭素化物

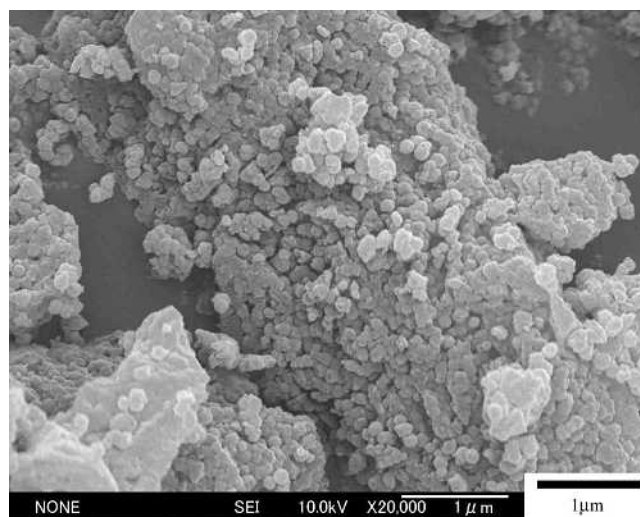


Fig. 4-7 オゾン不融化処理した二層コアシェル粒子炭素化

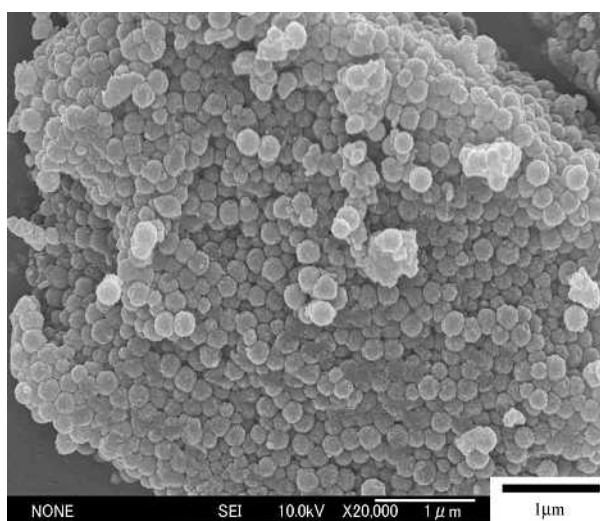


Fig. 4-8 三層コアシェル粒子炭素化物

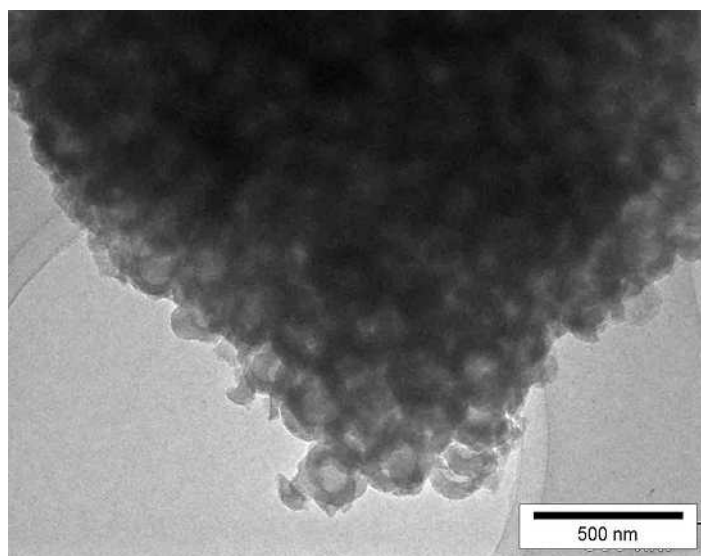


Fig. 4-9 中空のバルーン状炭素化物

5 章 遠心紡糸したコアシェル粒子の炭素化

5.1 はじめに

前章までに，CNT の収率の向上のために，熱的挙動の検討，紡糸装置の検討，ならびに，コアシェル粒子の不融化，炭素化の検討を行ってきた。

本章は，三層コアシェル粒子を遠心紡糸してカーボンナノチューブを調製することが目的である。

原料に 7.5PMAA3CS を用いると熱的安定性が低いく，紡糸時にコアシェル構造が崩壊するため CNT は調製できないことを第 2 章で明らかにした。一方，3PMAA3CS は，熱的安定性には優れるが，紡糸性には劣る。そこで，本章では，紡糸性と熱的安定性の観点から，4PMAA3CS を CNT 調製の原料として用い，実際に CNT 調製を試みた。

本研究の目的は CNT を調製することであり，紡糸性のパラメーターも重要であるので，本章では，7.5PMAA3CS についても CNT 調製の原料として用いた。

5.2 実験

5.2.1 遠心紡糸法による繊維の調製

原料は第 2 章で記述した MAAA，AN，MAA，および，KPS を使用した。2.2.2 の方法に準じて 7.5PMAA3CS および 4PMAA3CS コアシェルポリマー粒子を調製した。調製した試料を 2.2.1 で記述した高速遠心紡糸装置を用いて，回転速度 5000 rpm，温度 260 （4PMAA3CS，および，7.5PMAA3CS），および，200 (7.5PMAA3CS)で遠心紡糸を行い，その繊維を回収した。

5.2.2 不融化

5.2.1 で回収した繊維を 4.2.4 の方法に準じて，乾燥空気流通下，220 ，3 h 不融化処理を行った。

5.2.3 炭素化

5.2.2 で得られた不融化繊維を 4.2.5 の方法に準じて，窒素雰囲気下，1000 ，1 h 炭素化処理を行った。

5.3 キャラクタリゼーション

5.3.1 FE-SEM 観察

遠心紡糸繊維，および，炭素化物の形状を調べるため，FE-SEM 観察を行った。

観察用試料の調製は第 2 章で記述した方法に準じた。

5.3.2 TEM 観察

炭素化後の試料の微細構造を調べるために TEM 観察を行った。観察用試料調製は第 4 章で記述した方法に準じた。

さらに、遠心紡糸繊維の内部構造を調べるために、ミクロトーム TEM 観察を行った。観察用試料調製は第 2 章で記述した方法に準じた。

5.4 結果と考察

5.4.1 4PMAA3CS 遠心紡糸繊維

4PMAA3CS 遠心紡糸繊維炭素化物の試料の FE-SEM 写真を Fig. 5-1 に示す。図中の矢印で示す、直径がおよそ 100 nm のファイバー構造が観察された。

Fig. 5-2 に示す TEM 写真から、直径 100 nm 程度の中空構造が観察された。これは Fig. 5-1 で観察した棒状の構造に一致している。しかしながらその構造は葉巻状であり、紡糸時の延伸が不十分であったことを示している。このような構造は、視野中の 10% 程度であり、それ以外では塊状炭素であった。

Fig. 5-2 の右側の写真で観察された塊状炭素の生成は、紡糸によりシェル構造が薄くなり形状が壊れたためと考えられる。

5.4.2 7.5PMAA3CS 遠心紡糸繊維（紡糸温度 260 °C）

前項では紡糸性の悪いコアシェルを用いた結果、得られた炭素化物は葉巻状であった。そこで、紡糸性の高い 7.5PMAA3CS を用いて CNT の調製を試みた。

Fig. 5-3 に 260 °C で遠心紡糸を行い得られた繊維の炭素化物の FE-SEM 写真を示す。直径数百 nm~1 μ m のファイバーが観察された。これらファイバーは前節の 4 mol% の場合とは異なり、原料粒子に比べて直径が太く、長いものであり、紡糸時、もしくは、熱処理時にコアシェル構造の崩壊が起こった結果に起因するものではないかと考えられた。

Fig. 5-4 に炭素化物の TEM 写真を示す。写真中では直径 100 nm 程度のファイバーが観察されたが、ほかの視野ではさらに太いファイバーも観察された。また、いずれの場合も中空構造は観察されなかった。

Fig. 5-5~7 に遠心紡糸繊維のミクロトーム TEM 観察結果を示す。前章の結果の通り、コアシェル構造が崩壊した構造が観察された。また、直径が 500 nm 以上の構造体が見られたことから、コアシェル構造が崩壊と同時に凝集して径が大きくなった粒子が紡糸されたのではないかと推察された。

ただし、この点に関しては、前章の 7.5PMAA3CS の熱処理の結果とは食い違っ

ている。前章では、熱処理後に観察された構造はマトリックス中に直径 100 nm 程度の微粒子が分散している状態が観察されており、凝集して粒子径が大きくなっていることは観察されなかった。静置している状態で熱処理を行っても凝集は起きないが、紡糸時に応力が加わった状態だと、動きやすくなり結果として凝集して大きな粒子を形成するのかもしれない。

ここで、前章でコアシェル粒子を 260 ℃ で熱処理を行ったものよりも、200 ℃ で行った方がコアシェル構造の残る頻度が多かったことから、炭素化後に中空構造が得られることを期待して、次に、7.5PMAA3CS 粒子を 200 ℃ で遠心紡糸し炭素化した結果について示す。また、もし、コアシェル構造が崩壊して微粒子が生成したとしても、低い温度であるがために応力が加わった状態でも比較的動きにくく大きな凝集粒子が生成せず、結果として、細いファイバーになるのではないかと予想した。

5.4.3 7.5PMAA3CS 遠心紡糸繊維（紡糸温度 200 ℃）

Fig. 5-8 に紡糸温度が 200 ℃ で調製を行った 7.5PMAA3CS 遠心紡糸繊維炭素化物の FE-SEM 写真を示す。直径 100 nm 程度のファイバーの束が観察された。また、ファイバーの長さが、260 ℃ で得られたファイバーに比べて短くなっていた。

Fig. 5-9 に炭素化物の TEM 写真を示す。繊維径が 100~200 nm の中身の詰まったファイバーであった。期待していた、中空構造は一切観察されなかったことから、コアシェル構造の崩壊が起きていることが推察される。

Fig. 5-10~12 に遠心紡糸繊維のミクロトーム TEM 観察結果を示す。写真の一部には中空らしき構造も確認できた。しかしながら、原料粒子の大きさに合わないことから、加熱溶融時に一部の残っていたコアシェル構造と崩壊したコアシェル構造が凝集して、PMMA をコアに有する凝集体を形成し紡糸されたものであると推察された。つまり、200 ℃ で紡糸を行ったが、元のコアシェル由来の構造は見られずコアシェル構造は崩壊したことがわかった。

炭素繊維の前駆体として、ポリアクリロニトリル共重合体を用いることは、前項で述べた。その調製方法について工業的には溶融紡糸は用いられることはなく、湿式紡糸、および、乾式紡糸が用いられている¹⁾。PAN もしくは PAN 共重合体は、溶融以前に分解してしまうので溶融紡糸を行うことは困難である²⁾。そこで、溶融紡糸を行う際にあらかじめ可塑剤を数十 wt% 添加して紡糸を行うという特許も報告されている³⁾。

湿式紡糸は PAN をチオシアン酸ナトリウムに溶かし、得られたポリマー溶液をノズルから凝固浴に押し出すことで繊維を得る。一方、乾式紡糸は、通常、PAN

をジメチルホルムアミドに溶かし、口金に入れ、スクリーやギヤポンプで押しだし、出てきた繊維を加熱してやることで溶媒が蒸発する。

今回のコアシェル粒子の紡糸に関しては溶媒に溶かしてしまうとコアシェル構造が壊れてしまうため、紡糸の困難な溶融紡糸法を用いた。

紡糸性の良いコアシェル粒子の検討も重要であるが、溶媒に溶けてもコアシェル構造が安定であるポリマーブレンドを開発することで問題の解決が可能となるかもしれない。

今回用いたコアシェル粒子のコア成分とシェル成分の軟化点が異なるため、PAN コポリマーの紡糸性が悪いと PMMA の部分のみ紡糸されて、肝心の PAN コポリマーが紡糸されないという危険が存在する。また、コアシェル粒子の熱的安定性が悪い場合、紡糸を行うとコアシェル構造が崩壊したことから、コポリマーの割合は 4 mol% よりも大きく 7.5 mol% よりも小さい間に最適な組成のコポリマーが存在すると考えられる。この最適値を突き止めることが今後の課題検討となる。

5.5 結論

本章においては、熱的安定性、および、紡糸性の観点から、4mol% のコポリマー割合を持つ三層コアシェル粒子、および、7.5mol% のコポリマー割合を持つ三層コアシェル粒子の遠心紡糸を行い、不融化、次いで、炭素化を行った。炭素化後の構造を電子顕微鏡観察したところ、4mol% のコポリマー割合を持つ三層コアシェル粒子の場合は中空構造ができるが、葉巻状で延伸が不十分であることが明らかとなった。一方で、紡糸性のよい 7.5mol% のコポリマー割合を持つ三層コアシェル粒子の場合は、中空構造は得られなかった。紡糸後の繊維形態をマイクロームで観察を行ったところ、元のコアシェル由来の構造が残っていなかったことから、コアシェル構造が壊れていたことが明らかとなった。

以上より、ポリマーブレンド法で CNT を調製する場合、三層コアシェル粒子のメタクリル酸の割合が 4 mol% よりも大きく 7.5 mol% よりも小さい間に最適な組成のコポリマーが存在することを示すことができた。

参考文献

- 1) 松崎啓, 温品謙二, 化学繊維, 丸善株式会社 (1968)
- 2) 司忠, 繊維便覧 - 原料編 -, 丸善株式会社 (1968)
- 3) 特開 2008 - 95268.

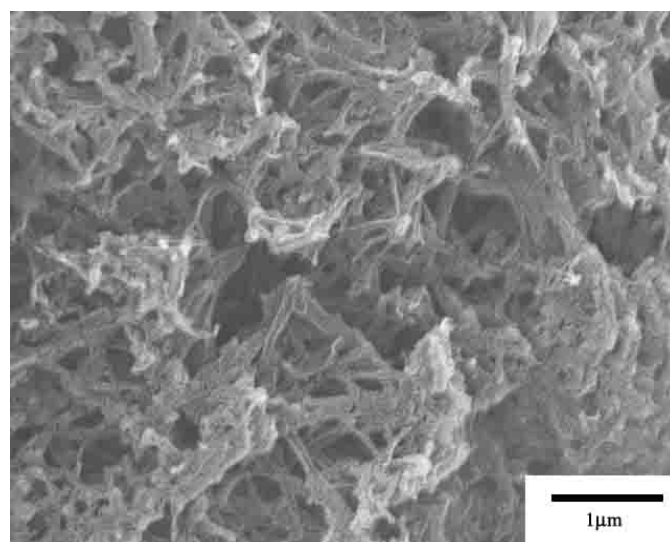


Fig. 5-1 4PMAA3CS 遠心紡糸纖維炭素化物 FE-SEM

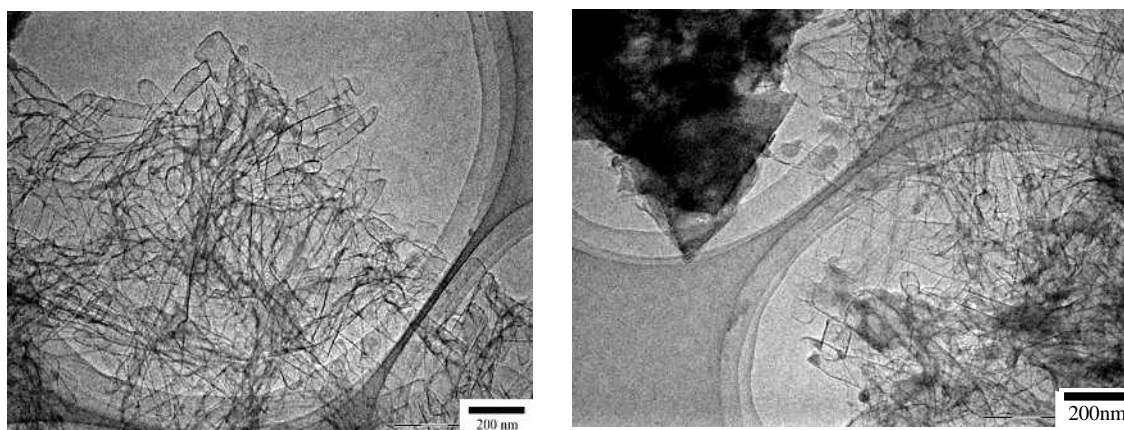


Fig. 5-2 4PMAA3CS 遠心紡糸纖維炭素化物 TEM

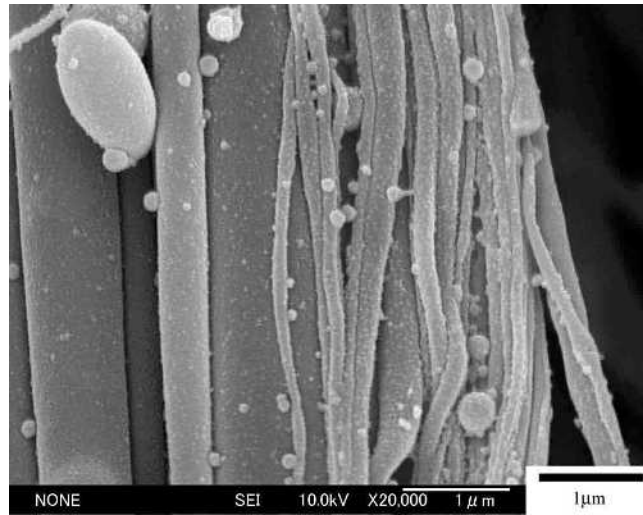


Fig. 5-3 7.5PMAA3CS 遠心紡糸纖維炭素化物 FE-SEM
(紡糸温度 260)

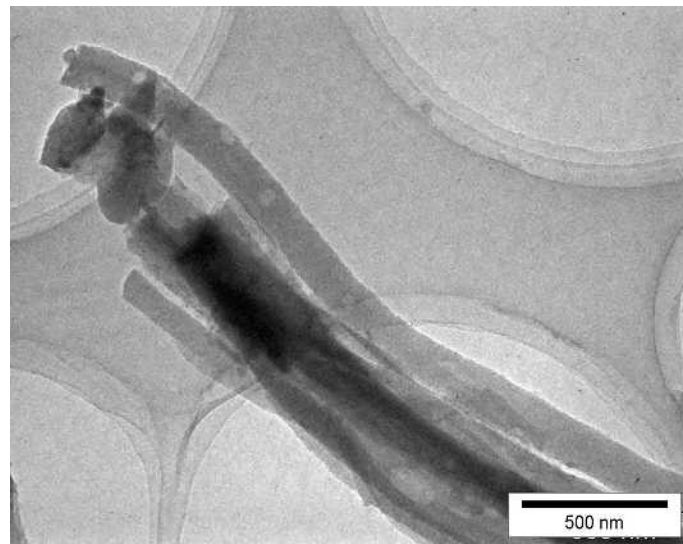


Fig. 5-4 7.5PMAA3CS 遠心紡糸纖維炭素化物 TEM
(紡糸温度 260)

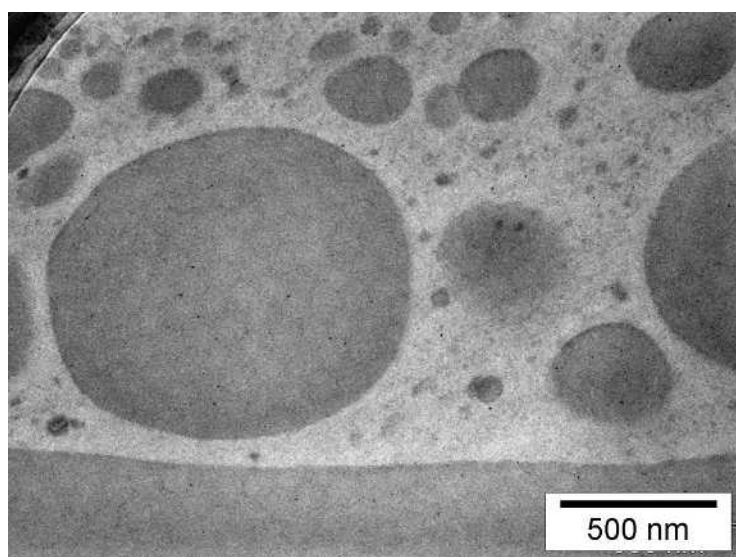


Fig. 5-5 7.5PMAA3CS 遠心紡糸繊維ミクロトーム TEM
(紡糸温度 260)

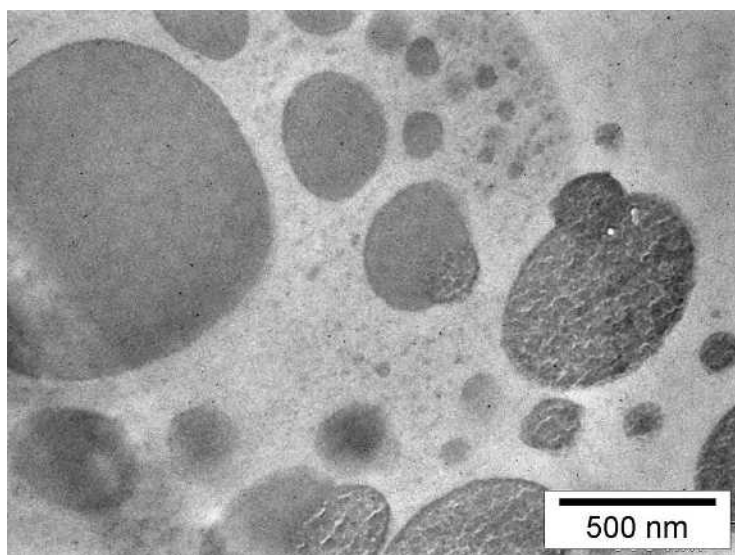


Fig. 5-6 7.5PMAA3CS 遠心紡糸繊維ミクロトーム TEM
(紡糸温度 260)

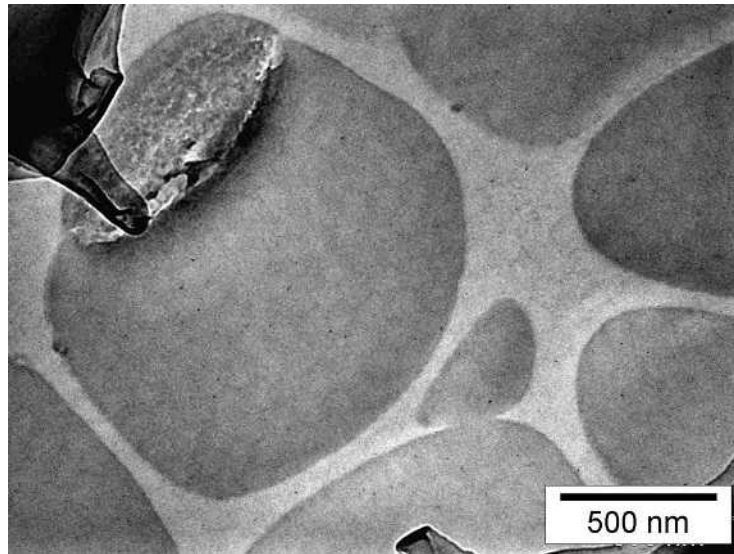


Fig. 5-7 7.5PMAA3CS 遠心紡糸繊維ミクロトーム TEM
(紡糸温度 260)

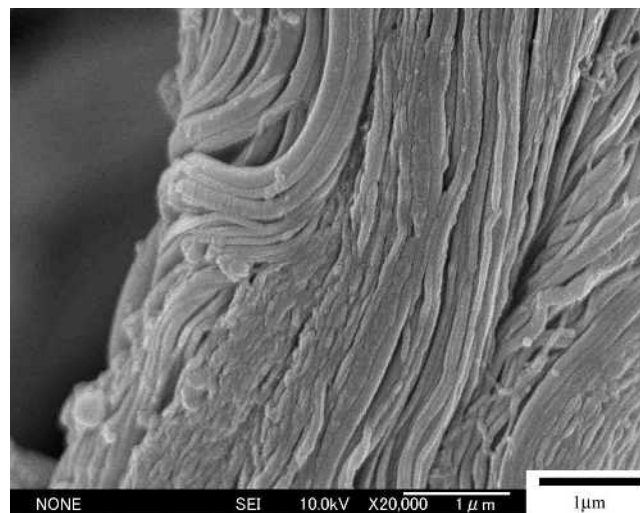


Fig.5-8 7.5PMAA3CS 遠心紡糸繊維炭素化物 FE-SEM
(紡糸温度 200)

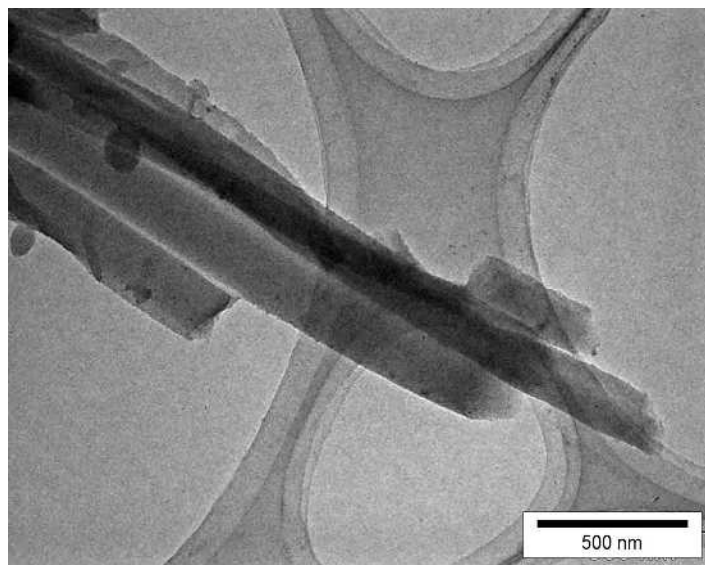


Fig. 5-9 7.5PMAA3CS 遠心紡糸繊維炭素化物 TEM
(紡糸温度 200)

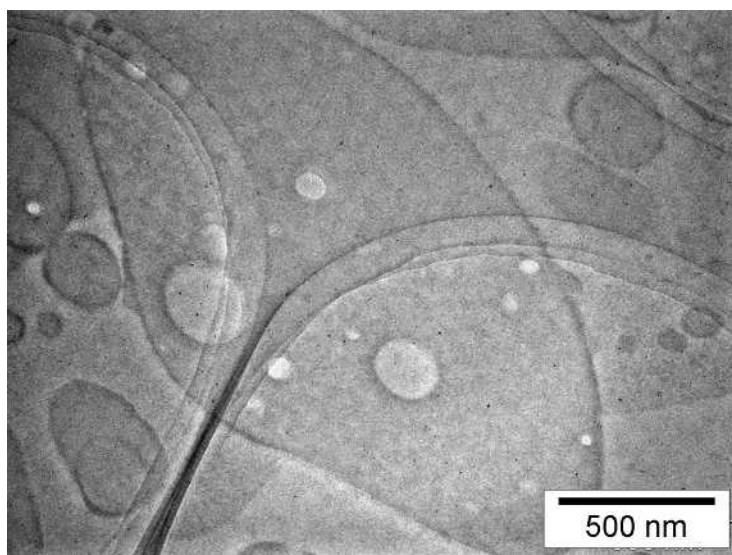


Fig. 5-10 7.5PMAA3CS 遠心紡糸繊維ミクロトーム TEM
(紡糸温度 200)

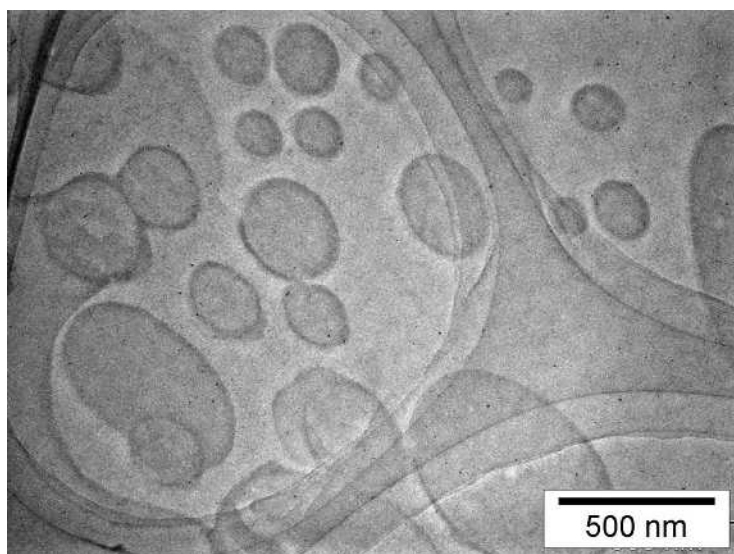


Fig. 5-11 7.5PMAA3CS 遠心紡糸繊維ミクロトーム TEM
(紡糸温度 200)

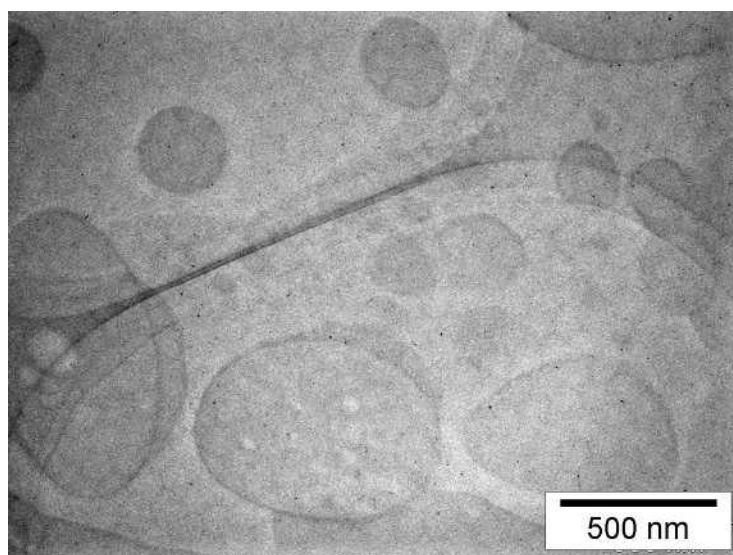


Fig. 5-12 7.5PMAA3CS 遠心紡糸繊維ミクロトーム TEM
(紡糸温度 200)

第6章 コアシェルポリマーの応用 ~二層構造カーボン中空粒子の調製~

6.1 はじめに

当研究室では、カーボンナノスフィア、カーボンナノバルーン、カーボンナノファイバー、そして、カーボンナノチューブのようなカーボンナノ材料をポリマーブレンド法を用いて調製してきた。ここで、カーボンバルーンの調製手順にもう一段階操作手順を追加することで二重構造カーボン中空粒子の調製が可能ではないかと考えた。具体的には、コアが熱消失性ポリマー、二層目が炭素前駆体ポリマー、三層目が熱消失性ポリマー、四層目が炭素前駆体ポリマー、五層目が熱消失性ポリマーである五層コアシェル粒子を調製する。その後、不融化、炭素化を行うことで得られる二重構造カーボン中空粒子調製が可能であるかどうか検討した。

本章で用いた共重合体は MMA であり、前章まで用いていた MAA とは異なる。これは MAA に比べて融点が高く、秤取る際に取り扱いやすいため用いた¹⁾。MAA、MMA それぞれの融点は 16℃、-46℃ である。また、構造が似ているため第4章の様に不融化が可能であり、共重合体成分として使用された例が報告されている²⁾。

予備実験では四層粒子を調製する際に微小粒子が生成した。これは、モノマーの仕込み量が多かったために、ホモポリマーが生成してしまうと考えた。そこで、本研究の目的は微小粒子の生成しない二重構造カーボン中空粒子の調製条件を検討することである。具体的には四層粒子調製時のモノマーの仕込量を変化させ、微小粒子ができないか検討を行った。

6.2 実験

6.2.1 五層コアシェルポリマー粒子の調製

原料は3章で記述した AN、MMA、および、KPS を使用した。コアが PMMA、二層目が PAN-co-3mol%PMMA、三層目が PMMA、四層目が PAN-co-3mol%PMMA、五層目が PMMA である五層コアシェル粒子を 2.2.2 の方法に準じて調製した。以下に二層目以降の調製条件を記述する。

調製した PMMA コアシェル粒子の懸濁液 45 g (コア固形分 4.0 g) と、KPS 0.1 g を溶解した蒸留水 130 g をフラスコにいれ、撹拌 (75 rpm) しながら 20 分間窒素ガスを流してフラスコ内を置換した。ついで恒温槽を 65℃ に昇温した後、撹拌速度を 300 rpm とし、AN モノマー 7.6 g と MMA モノマー 0.4 g をシリンジで 0.2 ml/min の速度で滴下した。滴下終了後から 2 時間重合を続けてコアシェルポリマー粒子の懸濁液を得た。これを 5000 rpm の回転速度で遠心分離器にかけ、沈降粒子を取

り出し、蒸留水を加えて 15 min ソニケーションを行い再び懸濁液とした。

調製した二層コアシェル粒子の懸濁液 45 g (コア固形分 2.1 g) と、KPS 0.1 g を溶解した蒸留水 130 g をフラスコにいれ、撹拌 (75 rpm) しながら 20 分間窒素ガスを流してフラスコ内を置換した。ついで恒温槽を 65℃ に昇温した後、撹拌速度を 300 rpm とし、MMA モノマー 4.0 g をシリンジで 0.2 ml/min の速度で滴下した。滴下終了後から 2 時間重合を続けて三層コアシェルポリマー粒子の懸濁液を得た。これを 5000 rpm の回転速度で遠心分離器にかけ、沈降粒子を取り出し、蒸留水を加えて 15 min ソニケーションを行い再び懸濁液とした。

調製した三層コアシェル粒子の懸濁液 80 g (コア固形分 2.7 g) と、KPS 0.1 g を溶解した蒸留水 130 g をフラスコにいれ、撹拌 (75 rpm) しながら 20 分間窒素ガスを流してフラスコ内を置換した。ついで恒温槽を 65℃ に昇温した後、撹拌速度を 300 rpm とし、AN モノマー 5.2 g と MMA モノマー 0.3 g をシリンジで 0.2 ml/min の速度で滴下した。滴下終了後から 2 時間重合を続けてコアシェルポリマー粒子の懸濁液を得た。これを 5000 rpm の回転速度で遠心分離器にかけ、沈降粒子を取り出し、蒸留水を加えて 15 min ソニケーションを行い再び懸濁液とした。

上記で得た四層コアシェルポリマー粒子の懸濁液 90 g (コア固体分 2.1 g) と、KPS 0.1 g を溶解した蒸留水 50 g をフラスコに入れ、撹拌 (75 rpm) しながら 20 分間窒素ガスを流してフラスコ内を置換した。ついで恒温槽を 65℃ に昇温した後、撹拌速度を 300 rpm とし、MAA モノマー 4.0 g をシリンジで 0.2 ml/min の速度で滴下した。滴下終了後から 2 時間重合を続けて五層コアシェルポリマー粒子の懸濁液を得た。

懸濁液を 5000 rpm の回転速度で遠心分離器にかけ、沈降粒子を取り出し、蒸留水を加えて 15 min ソニケーションを行った。次いで、凍結乾燥を行い、五層コアシェルポリマー粒子を調製した。

また、上記手順の四層目のモノマー仕込量は三層粒子の固体分の、二倍量の重量を投入した。このときのモノマー仕込み量を T とした場合、その 0.7 T, 0.8 T, 0.9 T, 1.5 T である試料もそれぞれ調製した。以下では簡略化して T の場合を T 五層粒子、以下、0.7 T 五層粒子、0.8 T 五層粒子のように記述する。

6.2.2 不融化

6.2.1 で調製したそれぞれの試料を 4.2.4 の方法に準じて、乾燥空気流通下、220℃、3 h 不融化処理を行った。

6.2.3 炭素化

6.2.2 で得た不融化試料を 4.2.5 の方法に準じて、窒素流通下、昇温速度 10 /min , 600 , 10 min 炭素化処理を行った。

6.3 キャラクターゼーション

6.3.1 FT-IR 測定

シェルがコアに被覆しているかどうかを調べるため、基準量 T で調製した五層コアシェルポリマー粒子を構成しているそれぞれの粒子、つまり、PMMA コア、二層コアシェル粒子、三層コアシェル粒子、四層コアシェル粒子、五層コアシェル粒子の FT-IR 測定を行った。測定用試料の調製については第 4 章で記述した方法に準じた。

6.3.2 電子顕微鏡観察

6.2.2 で調製したポリマー粒子の表面形状を調査するため、FE-SEM 観察を行った。観察用試料の調製は第 2 章で記述した方法に準じた。また、それぞれの五層コアシェル粒子の断面構造を調査するため、ミクロトーム TEM 観察を行った。測定用試料の調製は第 4 章で記述した方法に準じた。

6.2.4 で調製した炭素化物の微細な構造を調べるため、TEM 観察を行った。観察用試料の調製は第 3 章で記述した方法に準じた。

6.4 結果

6.4.1. FT-IR 測定

Fig. 6-1 にスペクトルの結果を示す。また、同時に Fig. 6-2 に拡大した結果ものせた。特に 2240 cm^{-1} に帰属される C N 基のピークについて着目した。PMMA コア粒子については 2240 cm^{-1} にピークは存在しなかった。二層コアシェル粒子は 2240 cm^{-1} に帰属される C N 基のピークが存在することから、調製した試料は PAN コポリマーの割合が高いことを確認した。次に、三層コアシェル粒子は二層コアシェル粒子に比べて、 2240 cm^{-1} に帰属される C N のピークの強度が減少していることから、これらの試料には PAN コポリマーの割合が少ないといえる。そして、四層コアシェル粒子は三層コアシェル粒子よりもピークの強度は大きい。つまり、四層コアシェル粒子は PAN コポリマーの割合が多いといえる。最後に五層コアシェル粒子は四層コアシェル粒子に比べて、 2240 cm^{-1} に帰属される C N のピークの強度が減少していることから、これらの試料は PAN コポリマーの割合が少ないことを確認した。

6.4.2 電子顕微鏡観察

Fig. 6-3~8 に、基準量 T で調製したコアシェル粒子の電子顕微鏡観察結果を、Fig. 6-9~12 に、炭素化した五層コアシェル粒子の電子顕微鏡観察結果を示す。

(Fig. 6-3~7)

コアシェル粒子の層数の増加に伴い粒子径の増加がみられる。また、四層目形成時には微小粒子も同時に生成していることが分かる。

(Fig. 6-8)

コアシェル粒子は五層構造であることが分かる。

(Fig. 6-9~12)

目的物である二重構造と同時に、原料段階で確認した 50 nm 程度の微小粒子も同時に存在することが分かる。

Fig. 6-13~16 に、0.7T で調製したコアシェル粒子の電子顕微鏡観察結果を、Fig. 6-17~19 に、炭素化した五層コアシェル粒子の電子顕微鏡観察結果を示す。

(Fig. 6-13~14)

五層目形成時には微小粒子も同時に生成していることが分かる。

(Fig. 6-15~16)

コアシェル粒子は五層構造であることが分かる。

(Fig. 6-17~19)

目的物である二重構造が存在しないことが分かる。

Fig. 6-20~23 に、0.8T で調製したコアシェル粒子の電子顕微鏡観察結果を、Fig. 6-24~26 に、炭素化した五層コアシェル粒子の電子顕微鏡観察結果を示す。

(Fig. 6-20~21)

コアシェル粒子の層数の増加に伴い粒子径の増加がみられる。また、微小粒子は生成していないことが分かる。

(Fig. 6-22~23)

コアシェル粒子は五層構造であることが分かる。

(Fig. 6-24~26)

目的物である二重構造が存在しないことが分かる。

Fig. 6-27~30 に、0.9T で調製したコアシェル粒子の電子顕微鏡観察結果を、Fig. 6-31~33 に、炭素化した五層コアシェル粒子の電子顕微鏡観察結果を示す。

(Fig. 6-27~28)

四層目形成時には微小粒子も同時に生成していることが分かる。

(Fig. 6-29~30)

コアシェル粒子は五層構造であることが分かる。

(Fig. 6-31~33)

目的物である二重構造が存在しないことが分かる。

Fig. 6-34~37 に、1.5T で調製したコアシェル粒子の電子顕微鏡観察結果を、Fig. 6-38~40 に、炭素化した五層コアシェル粒子の電子顕微鏡観察結果を示す。

(Fig. 6-34~35)

四層目形成時には微小粒子も同時に生成していることが分かる。

(Fig. 6-36~37)

コアシェル粒子は五層構造であることが分かる。

(Fig. 6-38~40)

目的物である二重構造と同時に、原料段階で確認した 50 nm 程度の微小粒子も同時に存在することが分かる。

6.5 考察

0.7T、0.8T、0.9T において、ミクロトーム断面観察結果から原料の段階では、五層粒子は存在していたことから、四層目が薄く、熱処理後にバルーンとして形状が維持できなかったことが考えられた。

一方、T、1.5T では、炭素化後の電子顕微鏡観察結果から二重構造カーボン中空粒子と同時に、今回の問題点である、微小粒子も同時に生成してしまった。

以上のことより、炭素化後に二重構造カーボン中空粒子が生成し、微小粒子が生成しないためには、さらに詳細な仕込量の条件で微小粒子の制御を行う必要がある。

以下に、微小粒子生成機構についての詳細な考察と課題について記述する。ポリマー粒子表面に層状で析出するのは、この表面で重合反応が起こることを、そして、微粒子が形成されることは、溶液中で、重合反応が起こることを、それぞれ表している。本研究で用いた、重合開始剤は過硫酸カリウムであり、水溶性のラジカル開始剤である³⁾。このため疎水性表面の吸着は起こりにくく、大部分は水中に存在す

ることになる。これに基づけば PMMA 粒子の表面、特に、三層目のそれは、疎水性が高い状態にあると推定される。従って、開始剤として親油性のアゾビスイソブチロニトリルを用いることで微粒子として生成するのではなく、ポリマー表面の方へ被覆され则认为られる。

上記の疎水性表面の吸着機構に類似するが、重合時に、乳化剤を用いることで、親水性である開始剤と疎水性部分が混ざりやすくなる。その結果、微小粒子の生成が抑制できるのではないかと考えた。ドデシル硫酸ナトリウムを用いて予備実験を行ったが、微小粒子を抑制することはできなかった。そこで、乳化剤の詳細な濃度や種類の検討を行う必要がある。

今回はモノマーの仕込量について検討を行った。ここで、重合温度についても重要な因子だと考えている。それは、重合温度が高い場合、被覆する際にポリマーが即座に反応してしまえば、溶液中で重合が起こり、微粒子が生成してしまうだろう。一方、重合温度が低い場合は、即座に溶液中で重合するのではなく、ポリマーの重合が粒子の表面で起きる可能性が相対的に高くなると考えられる。

そして、重要な因子としてもう一つモノマーの滴下速度を考えた。滴下したモノマーが即座に反応しなかったとしても、滴下速度が速い場合は、それだけ、未反応のモノマーが溶液内に存在することになり、微粒子が形成されやすくなるだろう。このことに関して、滴下速度を遅くして予備的な実験を行ったのだが、微粒子の生成を抑制することはできなかった。元々行ってきた滴下速度は、モノマーを一気に滴下してしまう場合と比べれば、十分遅い滴下速度であり、すでに十分遅い速度であった可能性が高く、今回の条件の微小粒子の生成を制御するためには、大きな因子ではなかった可能性がある。

上記とは別の因子として、微小粒子の生成は被覆させる粒子の大きさに起因していると考えた。なぜなら、PMMA 粒子に二層目である PAN コポリマーを被覆した場合、微小粒子は形成されにくいのだが、三層粒子に PAN コポリマーを被覆した場合は微小粒子の形成が確認された。この現象を説明する理由として、コアシェルが大きくなることで四層目の相互作用が減少したこと、あるいは、粒子径が大きくなることで、重合時の攪拌の際に応力がかかりやすくなり、粒子表面から剥離して微粒子が生成するプロセスを考えた。そこで、三層粒子のポリマーを調製するまでに従来のモノマーより少ない仕込量で三層粒子を調製することで、粒径の小さい三層粒子を調製した。これらに、モノマーを被覆したところ、微小粒子の数がかなり減った。しかしながら、炭素化後に形状維持がされていなかった。前章でも述べたのだが、炭素前駆体ポリマーの厚みが薄い場合、外側の炭素の層はもちろんのことだが、今回は内側の炭素の層まで形状維持は困難であった。こちらに関しても詳細

な条件の検討というのが必要である。

高収率で調製された際の使用用途として、このままでは使い道はないと思うが、原料の段階で金属などを仕込むことが可能である。例えば、熱処理後に中空構造となるコア部分と三層目部分に異なる金属を仕込み、熱処理を行う。金属は炭素の内部にあるので、表面を使う触媒用途としては用いにくいと思われるが、磁性材料や、電子材料として用いた場合、単一の金属を内包したカーボンに比べておもしろい特性の材料が調製可能ではないかと考えられる。

6.6 結論

本章においては、コアが熱消失性ポリマー、二層目が炭素前駆体ポリマー、三層目が熱消失性ポリマー、四層目が炭素前駆体ポリマー、五層目が熱消失性ポリマーである五層コアシェル粒子を調製する。その後、不融化、炭素化を行うことで得られる二重構造カーボン中空粒子調製が可能であるかどうか検討した。ここで、四層粒子調製時のモノマーの仕込量を変化させ、微小粒子ができないか検討を行った。

通常モノマー仕込み量を T とした場合、四層目の仕込量が比較的少ない場合である $0.7T$, $0.8T$, $0.9T$ において、炭素化後に目的物である二重構造カーボン中空粒子を得ることができないことが明らかになった。ここで、原料の段階では、五層粒子は存在していたことから、四層目が薄く、熱処理後にバルーンとして形状が維持できなかったと推察された。一方、仕込量が多い場合である T , $1.5T$ において、二重構造カーボン中空粒子の形状が残り、同時に微小粒子が生成することが明らかになった。

以上より、微小粒子の生成を抑制するためには、モノマー仕込み量のさらなる詳細な条件が存在することを示すことができた。

参考文献

- 1) 岩澤康裕, 化学便覧 基礎編, 丸善株式会社 (2003)
- 2) 特開 2006-176899, 炭素繊維の製造方法及びそれにより得られた炭素繊維
- 3) 南條初五郎, 化学大事典, 共立出版 (1965)

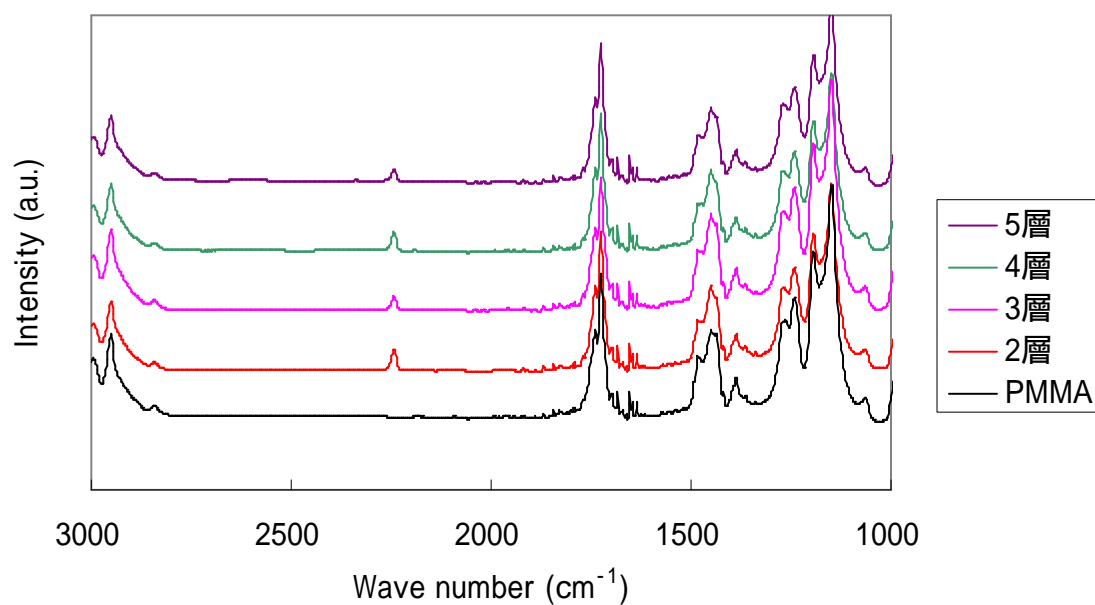


Fig. 6-1 コアシェル粒子の FT-IR スペクトル

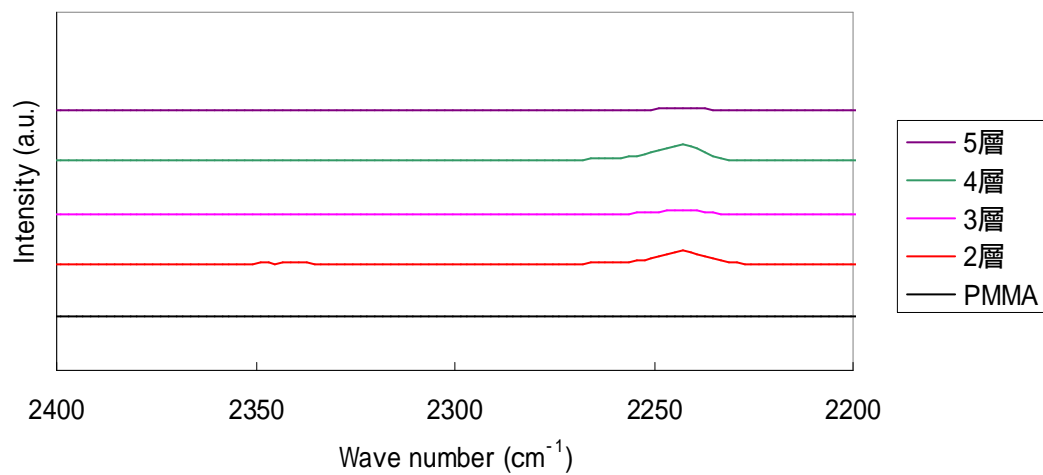


Fig.6-2 コアシェル粒子の FT-IR スペクトル拡大図

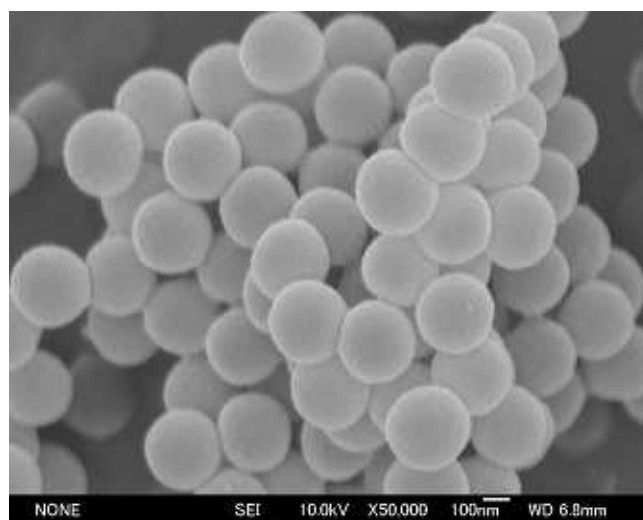


Fig. 6-3 PMMA コア粒子 FE-SEM

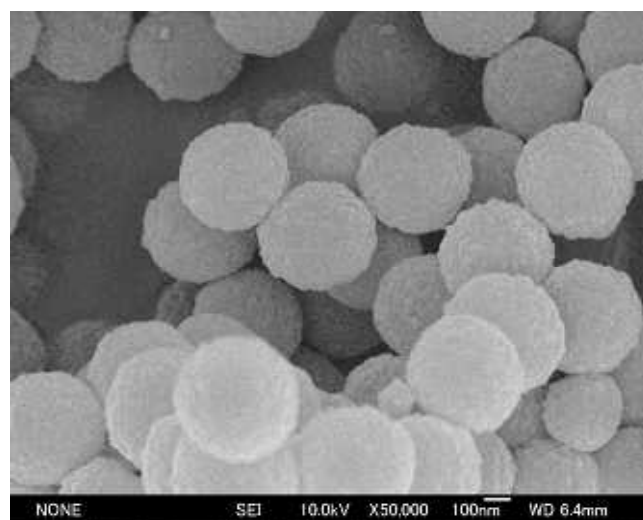


Fig. 6-4 二層コアシェル粒子 FE-SEM

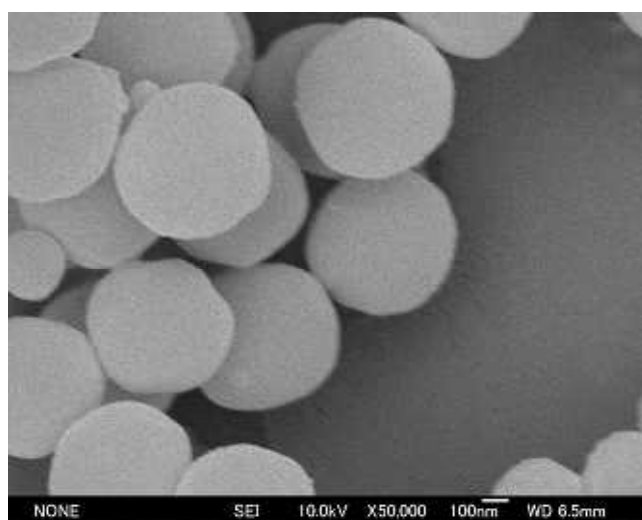


Fig. 6-5 三層コアシェル粒子 FE-SEM

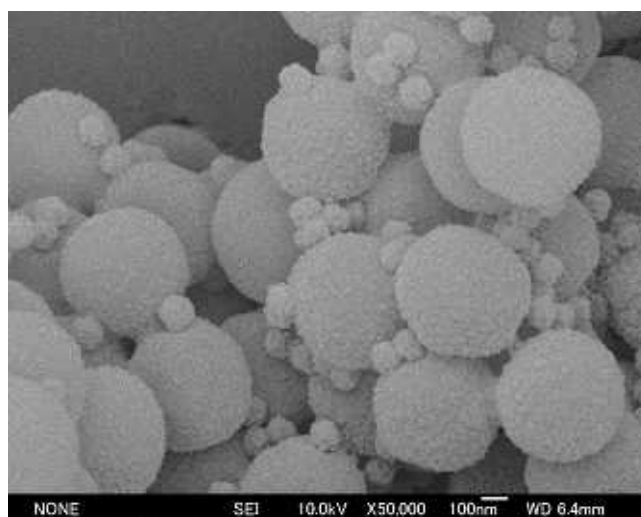


Fig. 6-6 四層コアシェル粒子 FE-SEM

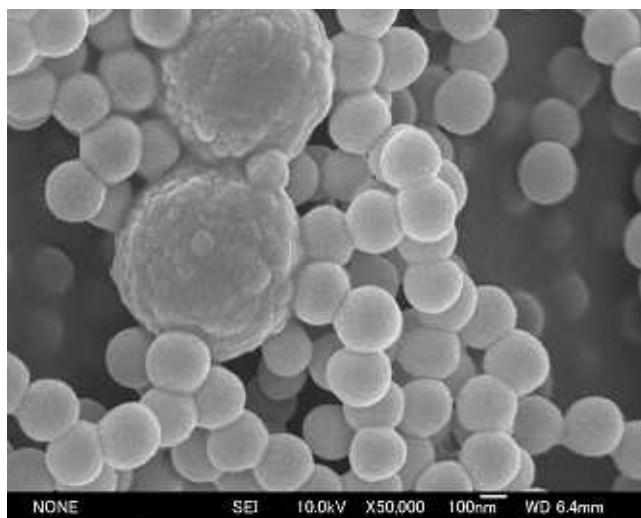


Fig. 6-7 五層コアシェル粒子 FE-SEM

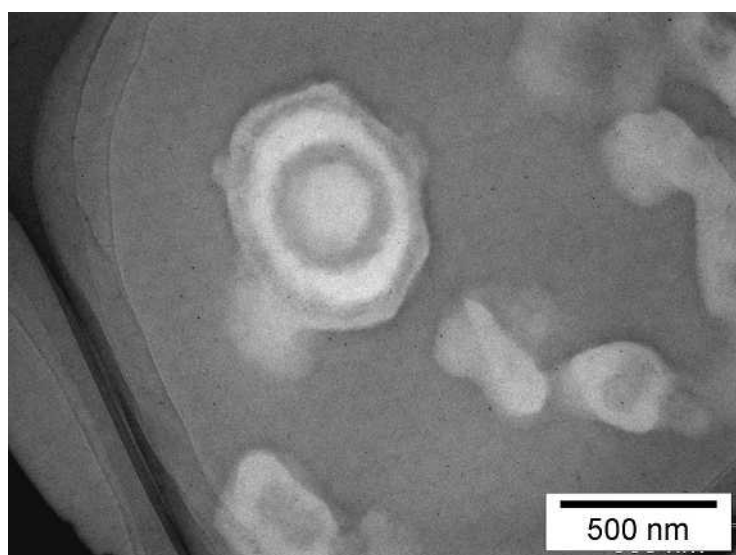


Fig. 6-8 五層コアシェル粒子ミクロトーム TEM

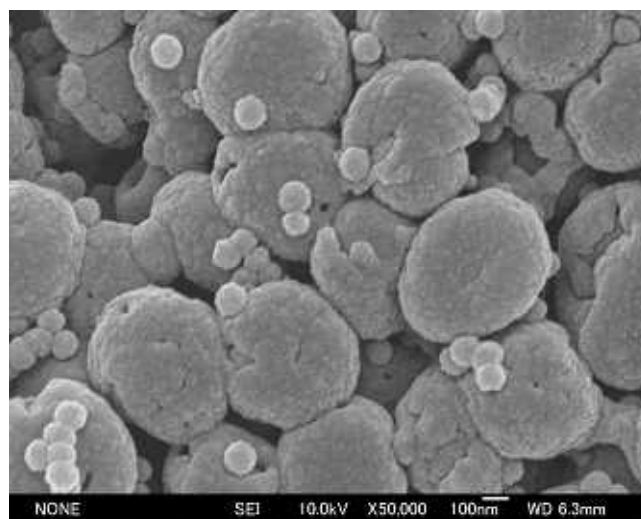


Fig. 6-9 五層コアシェル粒子炭素化物 FE-SEM

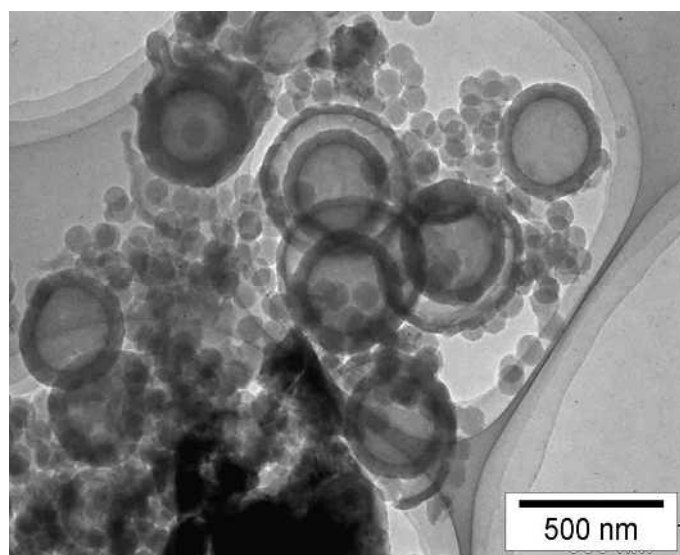


Fig. 6-10 五層コアシェル粒子炭素化物 TEM

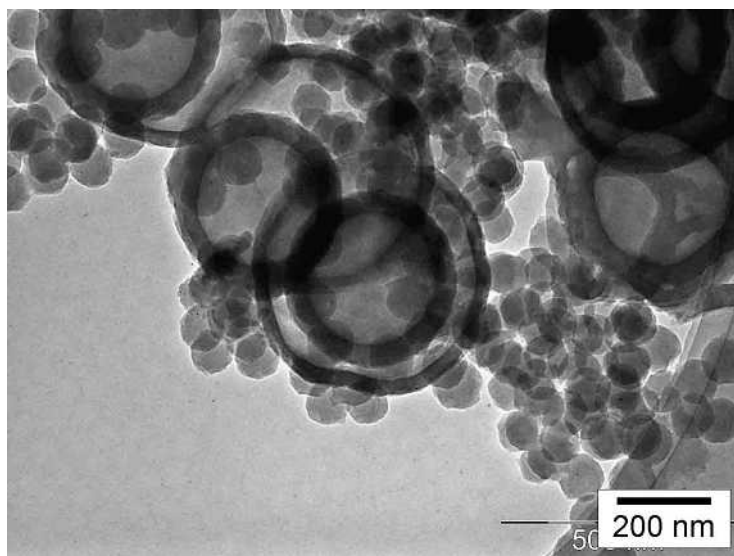


Fig.6-11 五層コアシェル粒子炭素化物 TEM

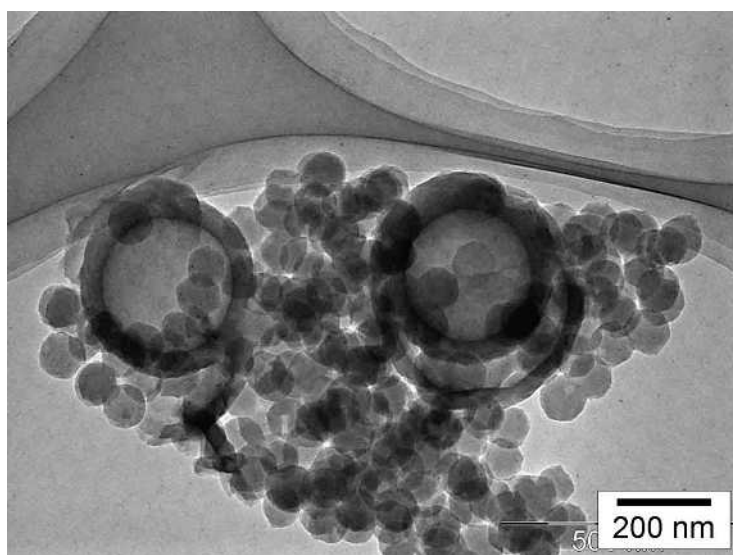


Fig. 6-12 五層コアシェル粒子炭素化物 TEM

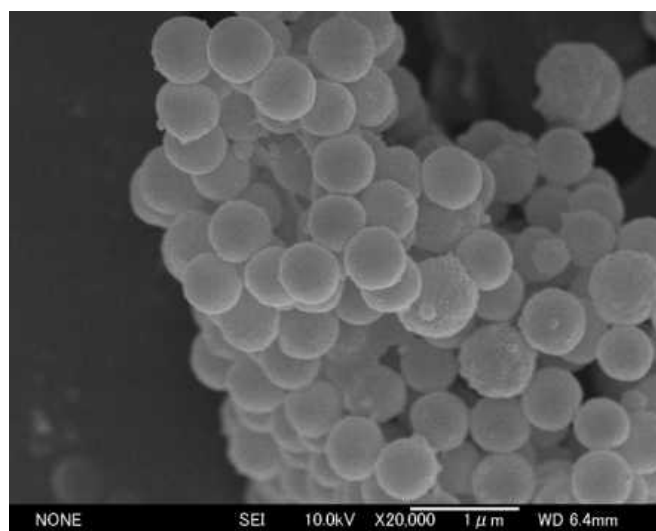


Fig. 6-13 四層コアシェルポリマー粒子

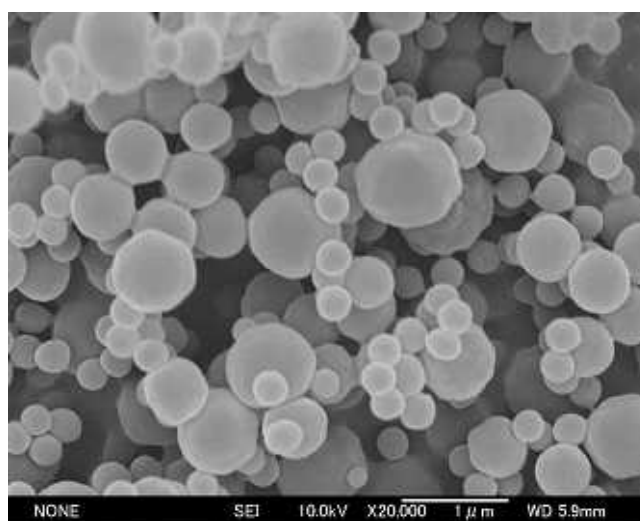


Fig. 6-14 五層コアシェルポリマー粒子

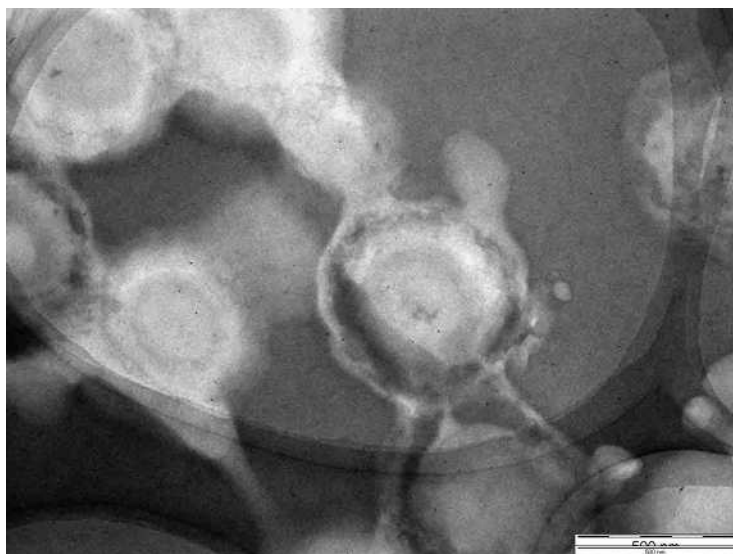


Fig. 6-15 五層コアシェル粒子ミクロトーム TEM

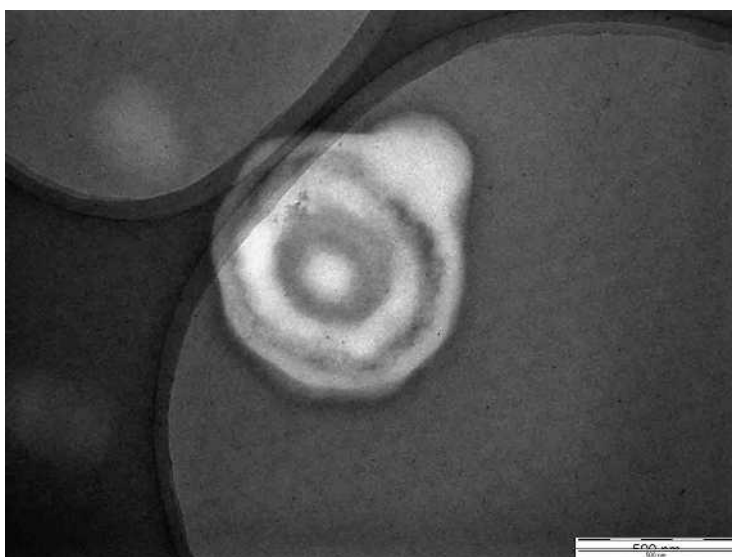


Fig. 6-16 五層コアシェル粒子ミクロトーム TEM

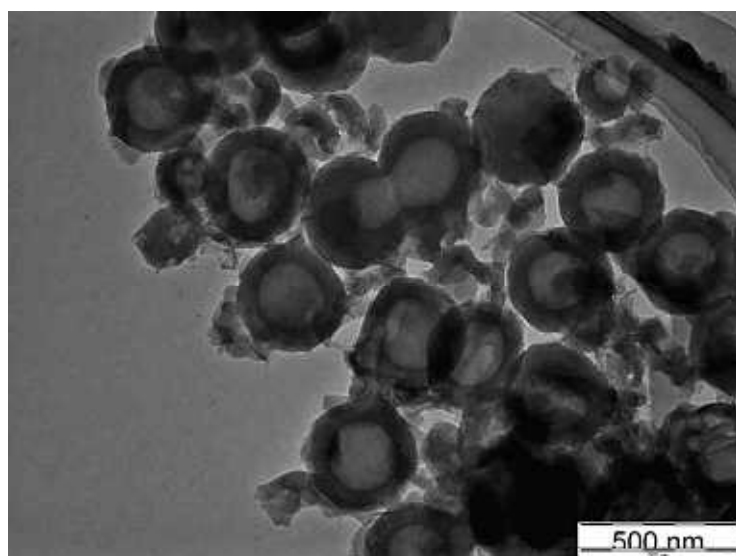


Fig. 6-17 五層コアシェル粒子炭素化物 TEM

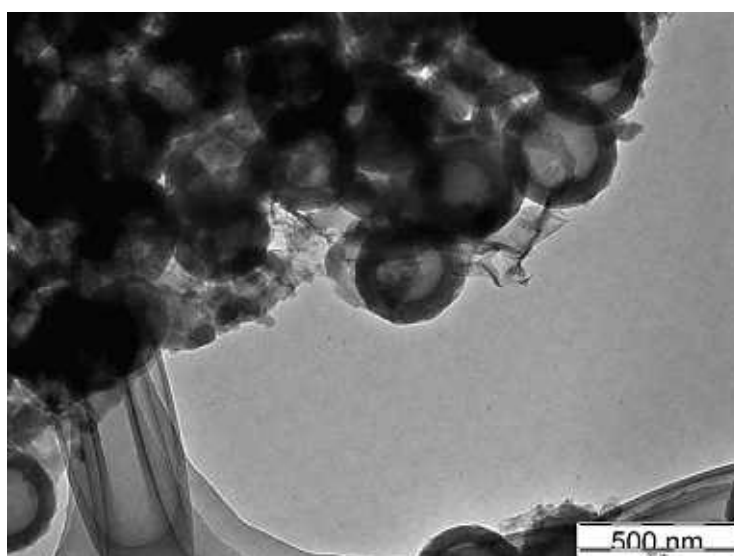


Fig. 6-18 五層コアシェル粒子炭素化物 TEM

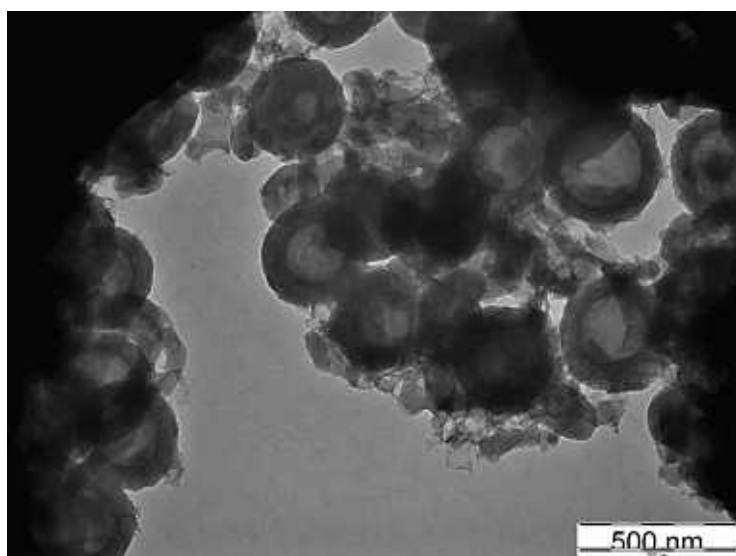


Fig. 6-19 五層コアシェル粒子炭素化物 TEM

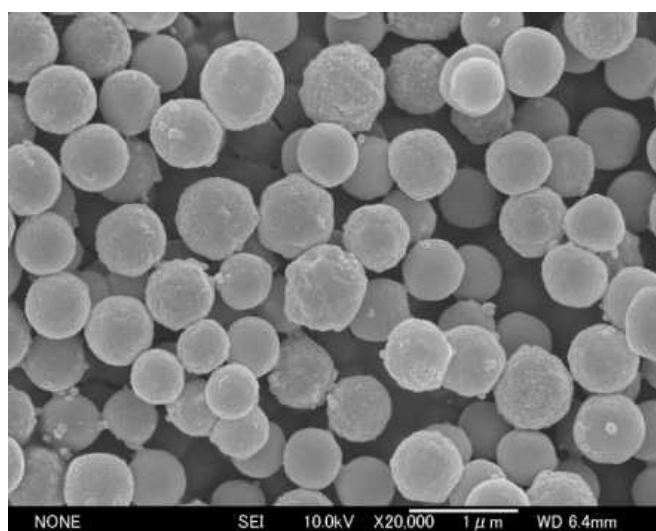


Fig. 6-20 四層コアシェルポリマー粒子

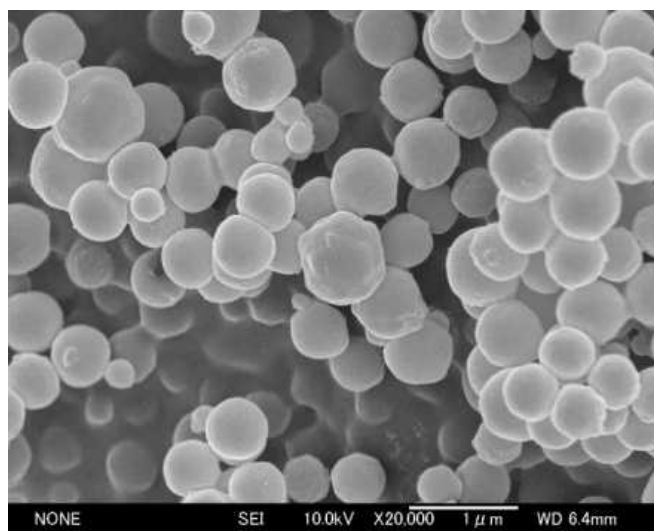


Fig. 6-21 五層コアシェルポリマー粒子



Fig. 6-22 五層コアシェル粒子ミクロトーム TEM

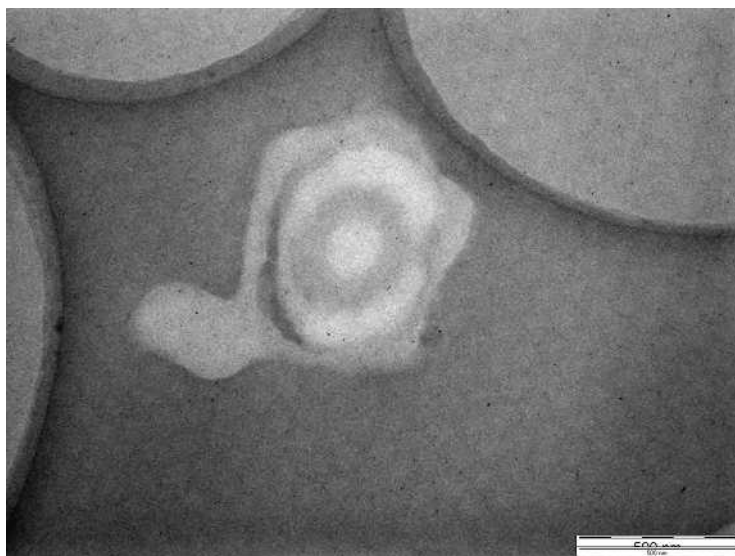


Fig. 6-23 五層コアシェル粒子ミクロトーム TEM

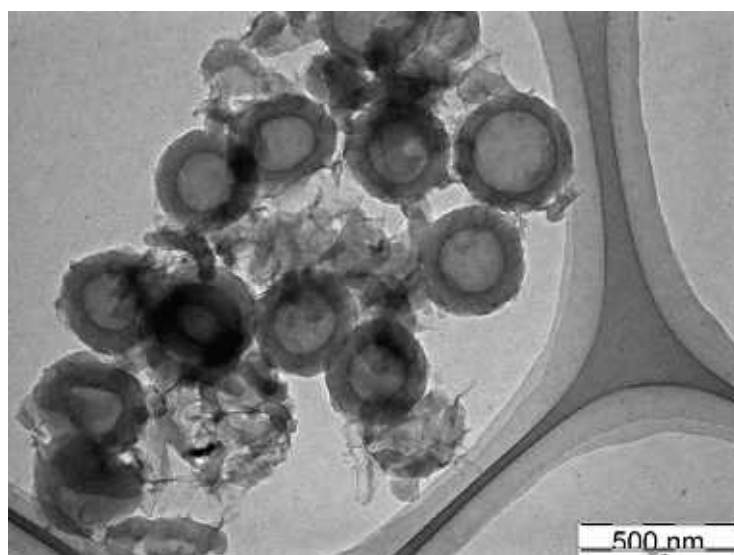


Fig. 6-24 五層コアシェル粒子炭素化物 TEM

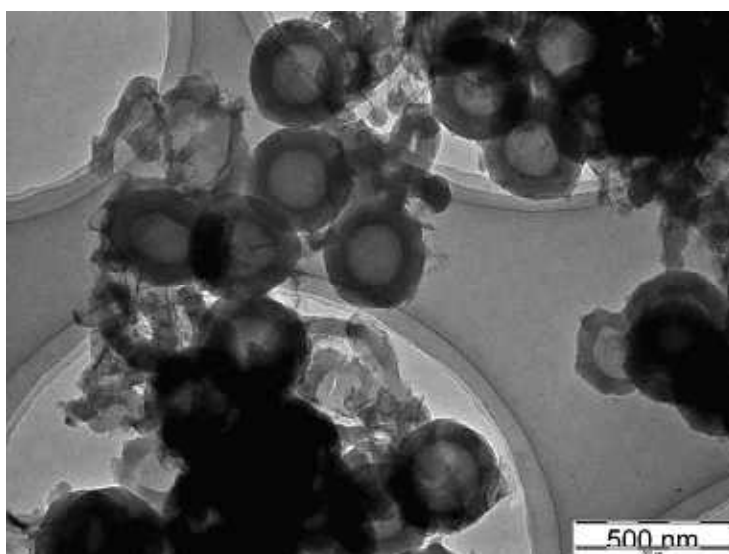


Fig. 6-25 五層コアシェル粒子炭素化物 TEM

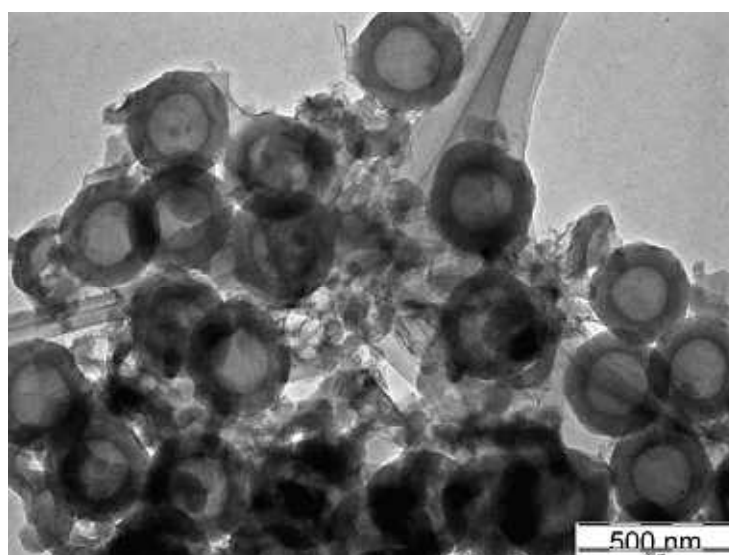


Fig. 6-26 五層コアシェル粒子炭素化物 TEM

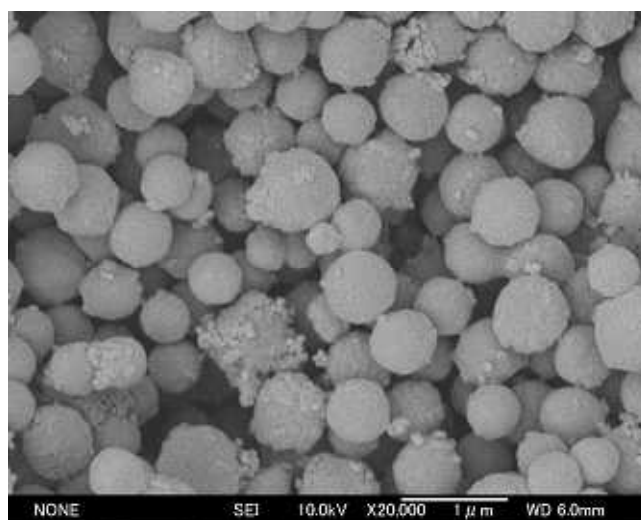


Fig. 6-27 四層コアシェルポリマー粒子

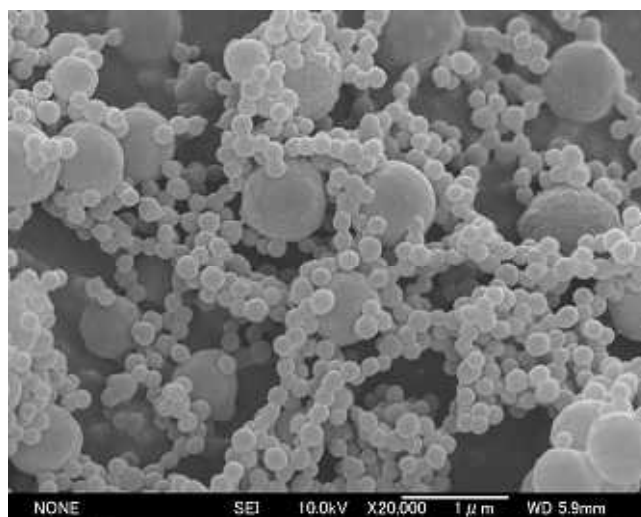


Fig. 6-28 五層コアシェルポリマー粒子

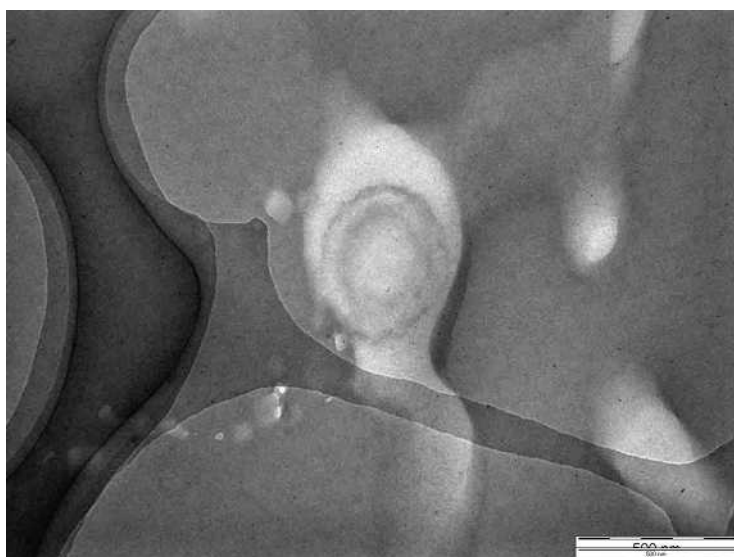


Fig. 6-29 五層コアシェル粒子ミクロトーム TEM

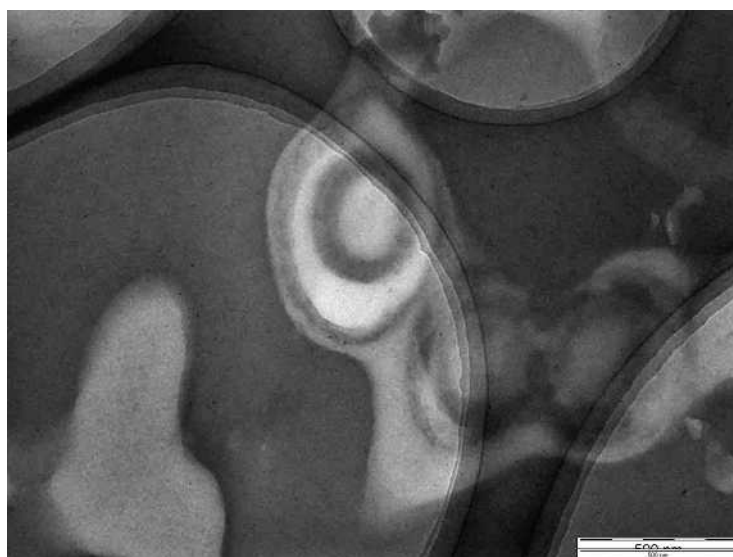


Fig. 6-30 五層コアシェル粒子ミクロトーム TEM

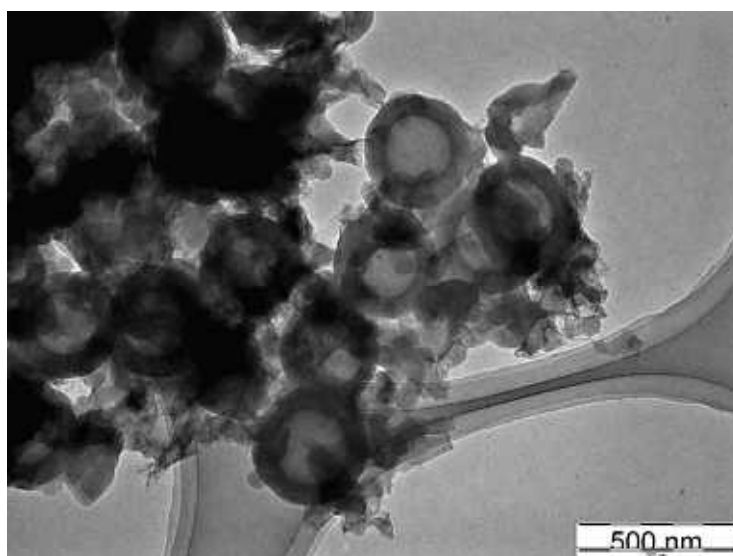


Fig. 6-31 五層コアシェル粒子炭素化物 TEM

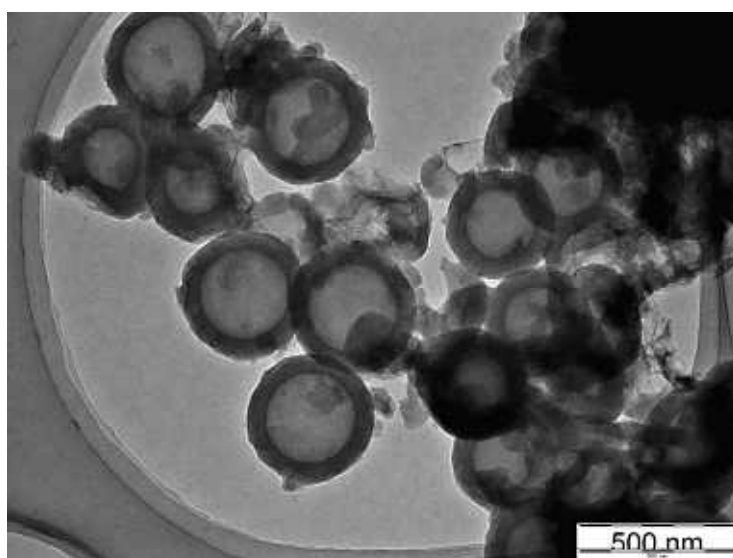
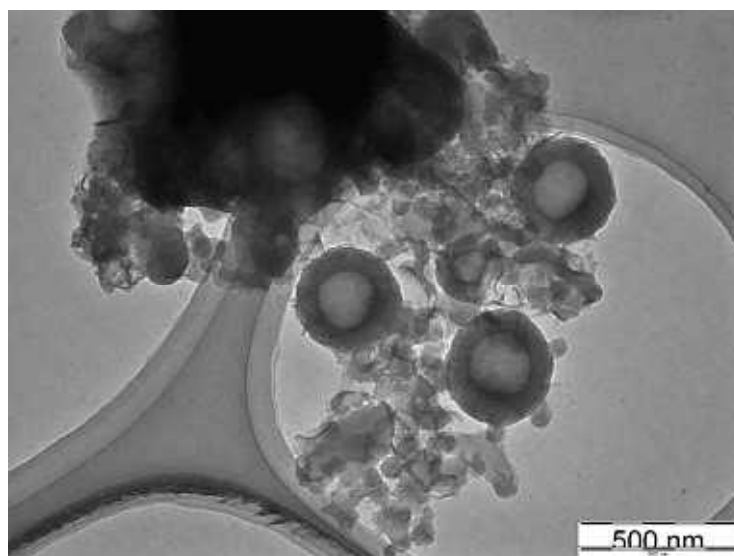


Fig. 6-32 五層コアシェル粒子炭素化物 TEM



5Fig. 6-3 三層コアシェル粒子炭素化物 TEM

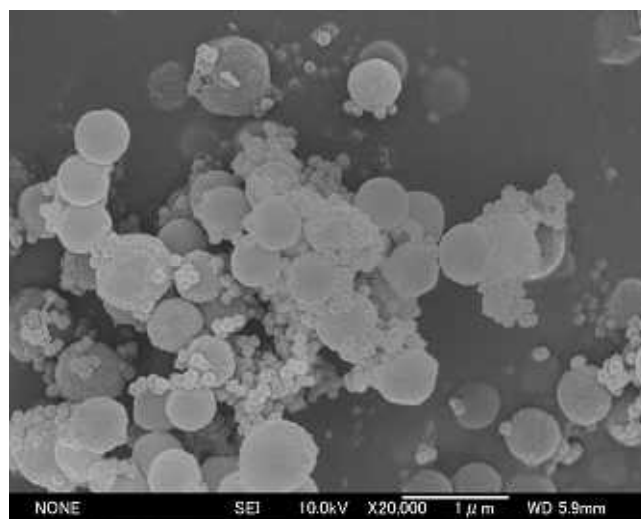


Fig. 6-34 四層コアシェルポリマー粒子



Fig. 6-35 五層コアシェルポリマー粒子

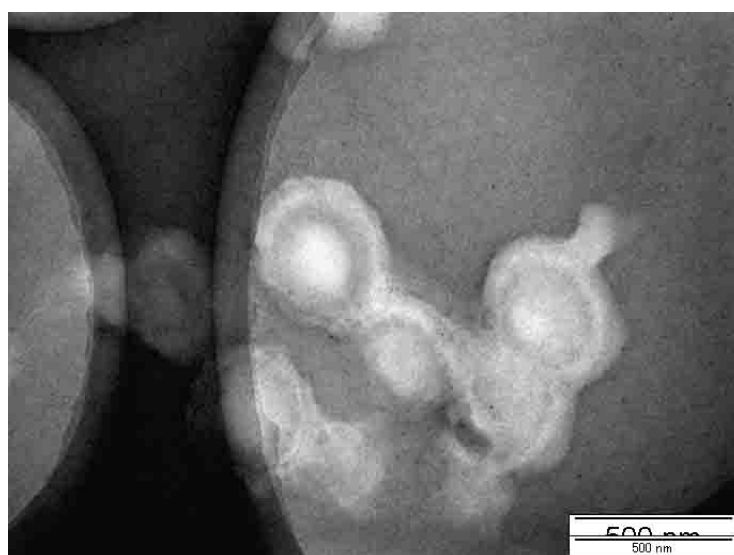


Fig. 6-36 五層コアシェル粒子ミクロトーム TEM

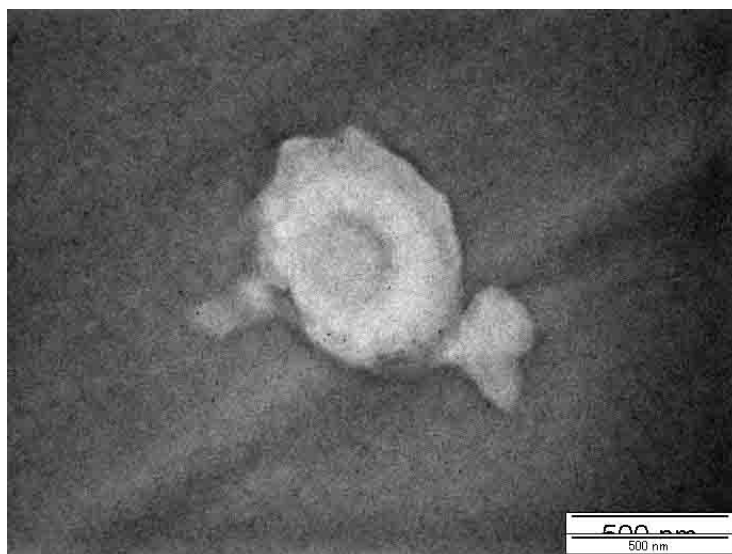


Fig. 6-37 五層コアシェル粒子ミクロトーム TEM

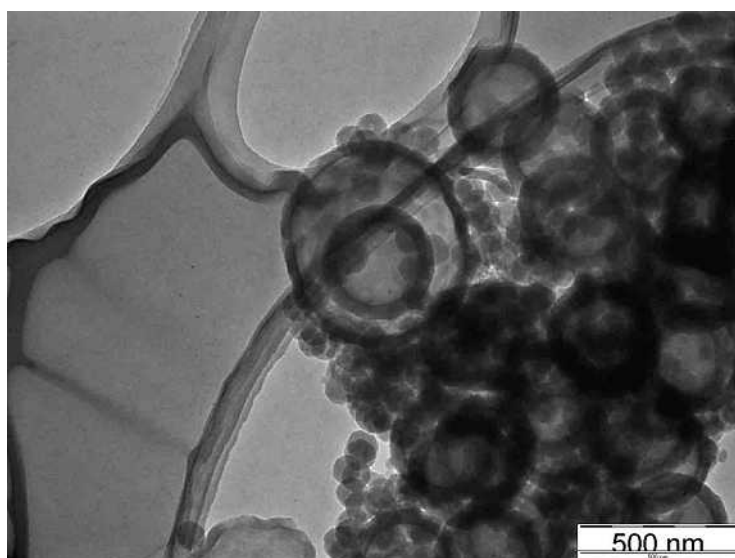


Fig. 6-38 五層コアシェル粒子炭素化物 TEM

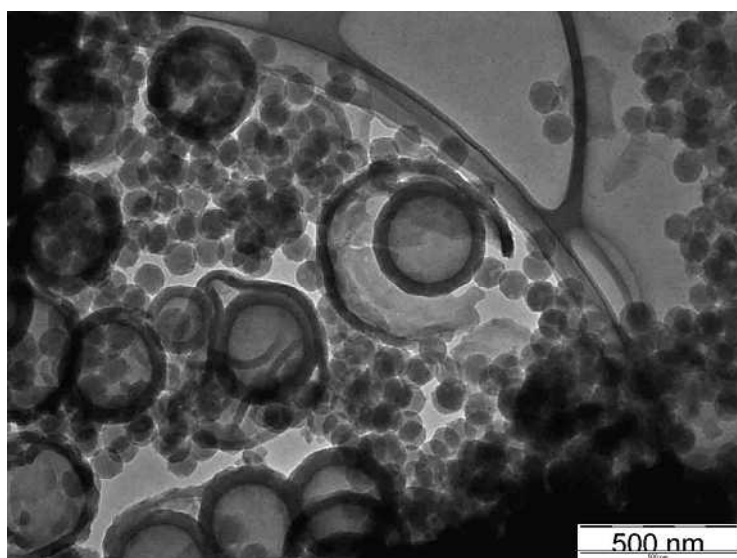


Fig. 6-39 五層コアシェル粒子炭素化物 TEM

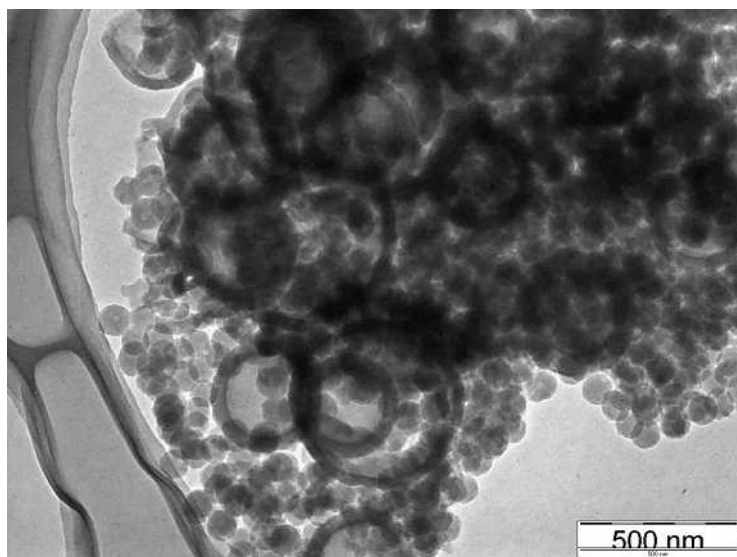


Fig. 6-40 五層コアシェル粒子炭素化物 TEM

第7章 総括

本研究では、ポリマーブレンド法による CNT 調製の収率の向上、および二重構造炭素中空粒子の調製条件の解明を目的とした。一連の研究を通して以下のことを明らかにした。

コアシェル構造の熱的安定性に関する検討（第2章）

ポリマーブレンド法によるカーボンナノチューブ調製の問題点は、コアシェル構造の崩壊にある。ここでは、紡糸時の加熱による構造崩壊を検討するために、コポリマー組成の異なるシェルを持つコアシェル粒子を調製し、その加熱に伴う構造変化をマイクロトームと電子染色法を併用した電子顕微鏡観察を行った。シェルポリマーは、メタクリル酸とアクリロニトリルの共重合体であるが、メタクリル酸が 4 mol % の場合、紡糸温度よりも高温の 260 °C まで加熱してもコアシェル構造の崩壊は認められなかった。これに対して、メタクリル酸が 7.5 mol % の場合、コアシェル構造は 170 °C で崩壊する傾向を示し、200 °C 以上では完全にコアシェル構造は消滅した。このように、コアシェル粒子の熱的安定性は、シェル共重合体中のメタクリル酸濃度の低い場合に高いこと、つまりある組成を持つ共重合体からシェルを作れば、コアシェル構造は紡糸過程で崩壊しないことを明らかにすることができた。

高速遠心紡糸装置の開発（第3章）

ポリマーブレンド紡糸法によるカーボンナノチューブの調製をさらに確実にするためには、紡糸時の高温熔融過程における時間の短縮が重要である。この時間の短縮には、熔融紡糸法よりも遠心紡糸法の方が有利である。しかしながら従来型の遠心紡糸には、樹脂を熔融させるヒーターと、熔融した樹脂を遠心力で延伸するためのグリッドの間の距離が長いため、そこで冷却が起こり紡糸効率の悪いことが分かっている。そこで、ヒーターとグリッドを一体化した部品を用いることを特徴とし、かつ従来の 500 rpm よりも高い速度である 5000 rpm で回転可能な装置を試作した。ナイロンおよびシェルポリマーを用いた装置特性の検討の結果、本装置を用いることで、従来法よりも低温で細い繊維を紡糸することができることを示すことができた。

不融化および炭素化時におけるコアシェル構造の崩壊（第4章）

紡糸されたコアシェル粒子は、次いで不融化および炭素化の工程に移される。不融化とは、続いて行われる炭素化の前に行われる前処理であり、これを行うことで架橋構造を導入し、加熱に伴う熔融を防ぐ目的で行われる。通常は、空気中で徐々

に加熱していき、およそ 220 程度で保持することにより行う処理である。ここでは、コアシェル粒子を空气中で加熱することで不融化を行い、次いで 1000 で炭素化処理したときに、コアシェル構造が崩壊するかを確認している。走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡観察より、第 2 章で設定した共重合組成を持つコアシェル粒子は、中空状の炭素粒子を生成することを確認した。つまり、不融化および炭素化過程でコアシェル構造の崩壊する可能性はきわめて低いことを明らかにすることができた。

紡糸したコアシェル粒子の炭素化（第 5 章）

熱的に崩壊しないコアシェル粒子にたいして、紡糸、不融化、炭素化の各工程を施し、カーボンナノチューブ生成の可能性を検討した。シェル共重合体の組成が、第 2 章で示した 3 mol % メタクリル酸からなる場合、直径 4~5 nm、長さ数 10 nm の葉巻状の中空構造形成が認められた。これは、カーボンナノチューブに比べその径と長さの比は小さいが、条件を整えばポリマーブレンド法によりカーボンナノチューブを調製することができることを意味している。現に、過熱過程で崩壊してしまう組成である 7.5 mol % メタクリル酸共重合体の場合、紡糸温度を変化させても、互いに融着した稠密かつ太い繊維の形成が認められた。以上より、第 2 章で明らかにした紡糸性を維持することができる共重合体をシェルに用いれば、本法によりカーボンナノチューブを合成できることを示せた。

二重構造炭素中空粒子の調製（第 6 章）

シェルを 2 枚有するコアシェル粒子を調製し、これを不融化、炭素化することで、入れ子構造になった二重構造炭素中空粒子を調製することができるはずである。ここでは、シェル層導入時の重合条件が、目的とする構造の形成に与える影響を検討した。第 2 章で用いたミクロトームと電子染色を併用した電子顕微鏡観察では、いずれの粒子も二重構造を有している。しかし、シェル層導入時のモノマー濃度が低い場合には、二重構造は形成されない一重構造になること、そして高くなるに従い、二層構造が形成されるようになった。このように、ポリマーブレンド法を用いることで、繊維以外のナノ構造を有する炭素材料を調製することができること明らかにした。

以上より、本研究では、ポリマーブレンド法は、その調製法を改善することによりカーボンナノチューブや二重構造を作り出すことのできる手法であることが明らかになった。

謝辞

本研究の遂行，ならびに本論の作成にあたり，終始適切なご指導，ご助力を賜りました群馬大学大学院工学研究科尾崎 純一教授に深甚なる謝意を表します。

本論に対して，審査ならびに貴重なご意見と励ましを賜りました群馬大学大学院工学研究科西村 淳教授，保坂 純男教授，板橋 英之教授，山延 健教授に厚くお礼申し上げます。

そして，アドバイス並びに TEM 観察の指導をして下さった，大谷 朝男名誉教授，白石 壮志准教授，松井 雅義助教，井田 ちえみ技官，研究室の学生，および，産業技術総合研究所の吉澤 徳子博士に感謝いたします。